

PRZEOBRAŻONE RYTMITY SIARCZKOWE W PIASKOWCU BIAŁEGO SPĄGOWCA Z KOPALNI RUDNA

ALTERED RHYTHMIC SULPHIDE BANDS IN THE WEISSLIEGEND SANDSTONE IN THE RUDNA MINE (FORE-SUDETIC MONOCLINE, POLAND)

MAREK RADLIŃSKI¹, ZBIGNIEW SAWŁOWICZ¹

Abstrakt. Badano dwa profile piaskowca z kopalni Rudna, zawierające rytmy siarczkowe o różnym składzie siarczków miedzi i stopniu przeobrażenia. W badaniach wykorzystano metody mikroskopii optycznej i elektronowej (SEM-EDS) oraz XRD. Rytmy w pierwszym badanym profilu RZA są zbudowane z siarczków miedzi (gł. digenit), silnie zmienionych przez wtórne procesy do kowelinu i atacamitu. Pierwotne rytmy powstały prawdopodobnie przez oddziaływanie siarkowodoru z łupku miedzionośnego na roztwory miedzionośne w piaskowcu. Rozległe powstawanie atacamitu było prawdopodobnie wynikiem wietrzenia w warunkach kopalnianych, chociaż inne możliwości powstania też są rozważone. Rytmy w drugim profilu RGM są zbudowane z siarczków Cu i Fe (bornit, chalkopiryt) i pirytu. Ten odmienny skład mineralny może być wynikiem reakcji siarkowodoru z nadległego łupku z roztworami zawierającymi Cu i Fe. Żelazo w tych roztworach było prawdopodobnie wynikiem rozpuszczania obecnego w piaskowcu pirytu lub monosiarczków żelaza. Na pierwotną mineralizację siarczkową w obu profilach jest nałożona wtórna mineralizacja kruszcowa o nieco odmiennym składzie.

Słowa kluczowe: rytmy siarczkowe, łupek miedzionośny, Weissliegend, atacamit, siarczki miedzi.

Abstract. Two cross-sections of Weissliegend sandstones with copper sulphide rhythmic banding from the Rudna Mine were studied. Analyses were performed using optical polarizing (PLM) and scanning electron (SEM-EDS) microscopy and XRD. The rhythmities have different sulphide compositions and they have undergone different alterations. In the RZA cross-section, the rhythmities are composed of copper sulphides, mainly digenite, strongly altered to covellite and atacamite by secondary processes. Primary rhythmities were probably formed via a reaction between hydrogen sulphide from the overlying shale and copper-bearing solutions in the sandstone. Weathering and mining waters were probably responsible for extensive atacamite formation, although other possibilities are also considered. In the RGM cross-section, the rhythmities are composed of Cu-Fe sulphides (bornite and chalcopyrite) and pyrite. This distinct mineralogy may result from a reaction of hydrogen sulphide from the overlying shale with copper- and iron-bearing solutions. Dissolution of pyrite or iron monosulphides present in the sandstone could enrich the solutions in iron. Primary ore mineralization was overlapped by secondary mineralization of slightly different composition.

Key words: rhythmic sulphide banding, Kupferschiefer, Weissliegend, atacamite, copper sulphides.

WSTĘP

Rytmy siarczkowe to zespoły kilkudziesięciu najczęściej lamin, zbudowanych z siarczków Cu, rzadziej siarczków Cu-Fe, występujące w złożu na monoklinie przedsudeckiej

w piaskowcu białego spągowca, pod łupkiem miedzionośnym. Problematykę rytmitów siarczkowych podejmowano już wcześniej. Kucha i Pawlikowski (1986) wiązali powsta-

¹ Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, 30-387 Kraków, ul. Gronostajowa 3A; e-mail: marek.radlinski@gmail.com, zbigniew.sawlowicz@uj.edu.pl.

nie rytmitów z dyfuzją jonów siarczkowych z łupku miedzianośnego, łączących się z roztworami pochodzącymi z sekwencji ewaporatowych. Harańczyk (1989) uważał, że laminy są wynikiem fluktuacji zwierciadła wód gruntowych. Mayer i Piestrzyński (1990) uważali laminy siarczkowe za skutek dyfuzji siarkowodoru tworzącego się w łupku miedzianośnym i jonów metali migrujących z leżących niżej skał. Sawłowicz i Wedepohl (1992) na podstawie badań mikrosondowych i izotopowych przedstawili szczegółowy model genetyczny, wiążący powstanie rytmitów z procesem podobnym do powstania pierścieni Liesegang. Według tego

modelu, siarkowodór generowany w łupku na drodze bakteryjnej redukcji siarczanów dyfundował do leżącego niżej porowatego poziomu białego piaskowca, zawierającego jony miedzi. Utwory ewaporatowe ponad łupkiem stanowiły trudniej przepuszczalną barierę.

Prezentowane badania, przeprowadzone z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, SEM-EDS i XRD, miały na celu określenie przyczyn zmienności siarczków między różnymi lokalizacjami oraz w obrębie danego zestawu lamin, ich wtórnych przeobrażeń oraz kolejności powstawania składników mineralizacji kruszcowej.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ I JEJ OKRUSZCOWANIA

Obszar złożowy jest położony w południowo-zachodniej części monokliny przedsudeckiej (fig. 1), która graniczy z blokiem przedsudeckim wzdłuż strefy dyslokacyjnej Odry (Oberc-Dziedzic i in., 1999). Złoże to jest zaliczane do złóż typu stratoidalnego. Jego forma jest zróżnicowana: od stratyformowej, przez penakordantną do dyskordantnej w stosun-

ku do skał goszczących (Piestrzyński i in., 2010). Zapada ono w kierunku północno-wschodnim pod kątem kilku, kilkunastu stopni. Miąższość serii złożowej osiąga maksymalnie 26 m, jednak przeciętnie wynosi ona 2–5 m (Nieć, Piestrzyński, 2007).

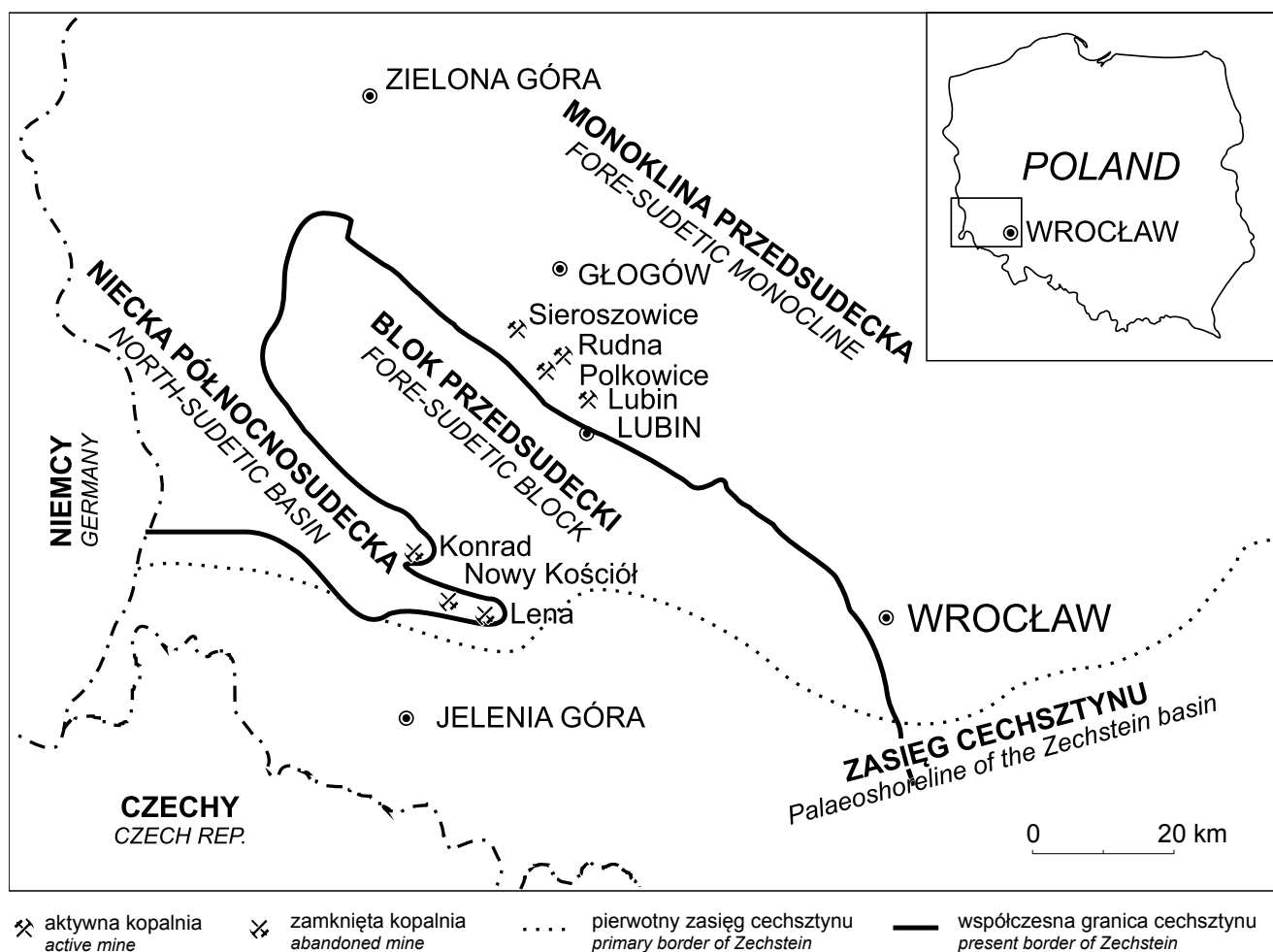


Fig. 1. Obszary eksploatacji złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej i w niecce północnosudeckiej oraz główne jednostki geologiczne

Copper mining areas in the Fore-Sudetic Monocline and the North-Sudetic Syncline with major geological units

Podłoże monokliny przedsudeckiej jest złożone ze skał metamorficznych wieku od prekambriu do starszego paleozoiku oraz skał osadowych wieku dewońskiego oraz karbońskiego (Wierzchowska-Kicułowa, 1984). Na skałach karbońskich zalegają osadowe utwory autunu, które są przykryte skałami wulkanicznymi, głównie ryolitami, tufami ryolitowymi oraz trachybazaltami (Juroszek i in., 1981). Nadkładem skał wulkanicznych lub starszego podłoża są zlepieńce i piaskowce brunatnoczerwone, które w górę profilu przechodzą w piaskowce szare i białe. Skały te należą do saksonu i w zachodniej części monokliny osiągają miąższość do 700 m, malejącą w kierunku wschodnim do 200 m (Juroszek i in., 1981).

Seria złożowa (fig. 2) obejmuje stropowe utwory czerwonego spągowca (Rotliegend), tak zwany biały spągowiec (Weissliegend), łupki miedzionośne oraz wapienie i dolomity. Jasnoszare piaskowce drobno- i średnioziarniste białego spągowca zazwyczaj osiągają miąższość kilku metrów (Błaszczuk, 1981; Peryt, Oszczepalski, 2007). Utwory te można podzielić na piaskowce powstające w warunkach lądowych, w tym eolicznych, oraz w warunkach płytkomorskich (Nemec, Porębski, 1977). Bezpośrednio na skałach białego spągowca zalegają lokalnie wapienie i dolomity, zaliczane do poziomu wapienia podstawowego (nazywanego również dolomit granicznym). Na dolomicie granicznym lub wprost na białym spągowcu zalegają utwory łupku miedzionośnego (zwyczajowo określanego jako Kupferschiefer), które obejmują iłolupki oraz laminowane margle lub margle dolomityczne z wkładkami nielaminowanych skał węglanowych (Oszczepalski, Rydzewski, 1987). Wśród minerałów ilastych dominuje illit, podrzędnie występują: smektyt, kaolinit, chloryt i glaukonit. Oszczepalski i Rydzewski (1987) wyróżnili w obrębie łupku miedzionośnego dwie mikrofacje: iłolupki o bardzo cieniwej (<0,03 mm), płaskiej laminacji oraz margle lub margle dolomityczne o laminacji falistej lub soczewkowej (o miąższości lamin >0,03 mm). Nad poziomem łupku miedzionośnego występuje wapień cechsztyński, którego spągowa część należy do serii złożowej. W dolnej części występują dolomity ilaste (najczęściej są to wakstony), nieco rzadziej bioklastyczne wapienie dolomityczne (pakstony i wakstony; Peryt, Oszczepalski, 2007).

Utwory cechsztyńskie monokliny przedsudeckiej są zbudowane z czterech cyklotemów. W profilu triasu monokliny przedsudeckiej wyróżnia się osady: pstrego piaskowca, wapienia muszlowego oraz osady kajpru składające się z iłów. Skały kredy górnej (piaskowce glaukonitowe, zlepieńce, margle i wapienie) leżą niezgodnie na utworach triasowych i młodszych. Przykrywają je osady eocenu i oligocenu, składające się głównie z piasków kwarcowych i glaukonitowych. Nad nimi występują utwory miocenu złożone z iłów, piasków i żwirów. Wyżej znajdują się paleogeńskie iły poznańskie, na których zalegają osady czwartorzędowe (Kłapiński, Peryt, 2007).

Mineralizacja kruszcowa w serii złożowej jest bardzo zróżnicowana. Zidentyfikowano wśród niej ponad 140 minerałów (Pieczonka, Piestrzyński, 2006). Wyróżnia się dwa główne typy minerałów siarczkowych miedzi: minerały

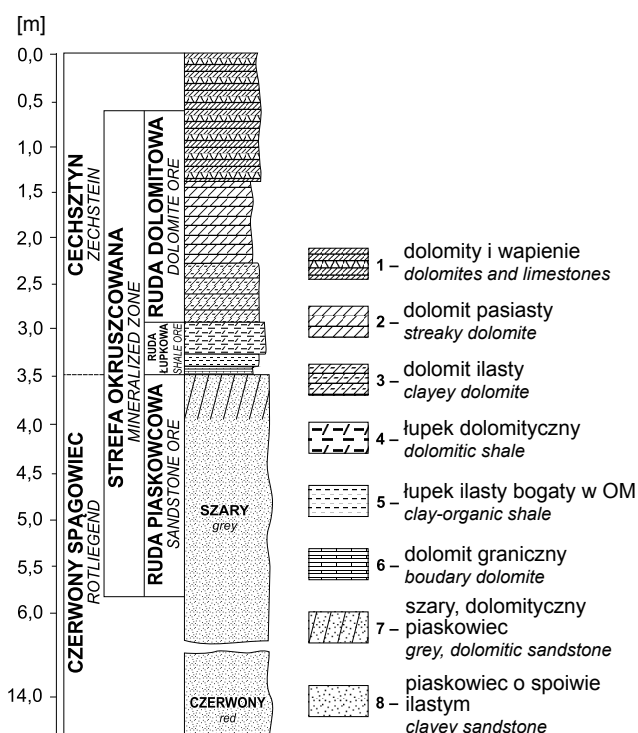


Fig. 2. Schematyczny profil strefy okruszczowanej w przedsudeckim złożu miedzi (za Banaś i in., 1982, zmodyfikowane)

Schematic cross-section of the ore zone in the Fore-Sudetic Monocline (after Banaś *et al.*, 1982, modified)

Cu-S (chalkozyn – dominujący w złożu, digenit, kowelin i inne) oraz minerały Cu-Fe-S (bornit, chalkopiryt i inne). Obecne są także galena i sfaleryt (Harańczyk, Jarosz, 1973; Mayer, Piestrzyński, 1985). Głównymi minerałami srebra są: stromeyerit (CuAgS), srebro rodzime i amalgamaty srebra (Kucha, 1990). Na obszarze złożowym wyróżnia się następujące typy okruszczowania (Piestrzyński, 2007): rozproszone, gniazdowe, żyłkowe, soczewkowe, lamin kruszczowych oraz masywne, przy czym najbardziej rozpowszechnione jest okruszczowanie rozproszone. Mineralizacja gniazdowa występuje głównie w dolomitach, a żyłkowa i soczewkowa – w łupkach miedzionośnych. Lamin kruszczowe są obecne wyłącznie w piaskowcach. Masywne okruszczowanie zaznacza się w stropie piaskowca, czasami w pobliżu piaskowców o spoiwie anhydritowym. Rzadziej jest ono obserwowane w dolomicie granicznym. W złożu zaznacza się zarówno pionowa, jak i pozioma zmienność okruszczowania (Pieczonka i in., 2007). Okruszczowanie występuje wokół tak zwanej strefy Rote Fäule (np. Oszczepalski, 1989). Między strefą okruszczowaną pierwotną (siarczkową) a utlenioną występuje strefa przejściowa, w której zachowały się pozostałości siarczków w obrębie skał zawierających hematyt (Oszczepalski, 1999) i w której, w sąsiedztwie czerwonych plam, w spągu łupku lub w stropie piaskowca stwierdzono okruszczowanie Au, Pt i Pd (np. Piestrzyński, Sawłowicz, 1999; Pieczonka i in., 2007).

OPRÓBOWANIE

W kopalni Rudna opróbowano dwa profile białego spągowca, RZA (fig. 3) i RGM (fig. 4), reprezentujące nieco odmienne piaskowce, o różnym stopniu zwietrzenia i zawierające różniące się zestawy minerałów w laminach siarczko-
wych. Z pobranych próbek wykonano kilkanaście preparatów proszkowych do badań XRD oraz uniwersalnych płytek cienkich do badań w mikroskopie optycznym oraz elektro-
nowym skaningowym (SEM-EDS).

Profil RZA pochodzi z oddziału G-5, Pole G-15/10, na skrzyżowaniu komory K13 i pasa P3 (P3a) na kierunku upadowej nr 9. Stosunkowo mało zwiezły piaskowiec ma teksturę bezładną. Nie zaobserwowano w nim wyraźnych struktur sedimentacyjnych. Białe piaskowce są drobno- i średnio-
ziarniste, zdominowane przez kwarc, rozsypliwe, o barwie od jasnoszarej do kremowoszarej lub barwy zielonej w strefie okruszczowanej. Miąższość zalegającego nad piaskowcem łupku waha się od kilku do kilkunastu centymetrów. Nad łupkiem znajduje się dolomit. Poniżej białego spągowca,

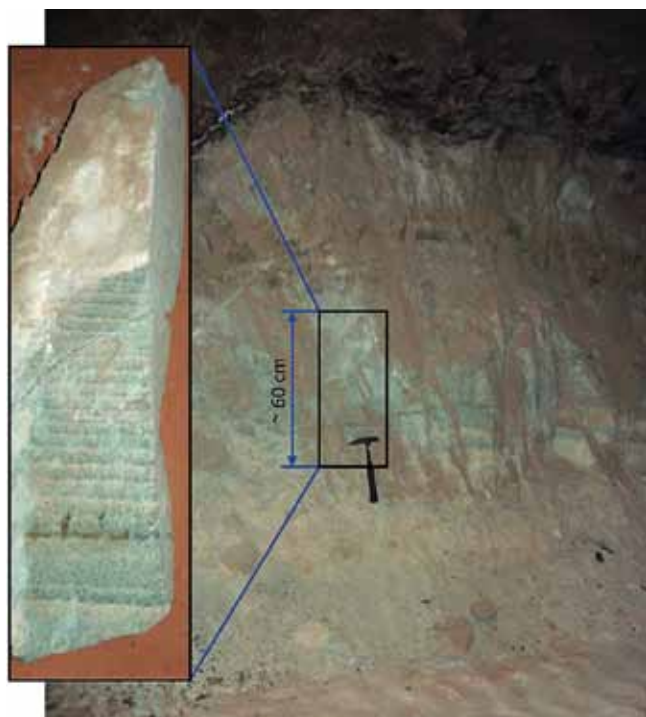


Fig. 3. Profil RZA (Rudna Zachodnia) z rytmitami siarczcowymi wraz z próbką rytmitów (w górnej części obecne są wtórne siarczany Ca)

RZA cross-section (West Rudna) with sulphide rhythmites and a rhythmite sample (secondary Ca sulphates are present in the upper part)

w spągu wyrobiska, znajdowały się czerwonej barwy piaskowce czerwonego spągowca. Odsłonięty profil piaskowca (fig. 3) zawierał 60-cm miąższości strefę z rytmitami siarczko-
kowymi. Rytmity zaczynają się ok. 120 cm od stropu piaskowca. Strefa rytmitów składa się z 26 zielonkawych lamin siarczko-
wych, każda o miąższości ok. 12 mm (fig. 3). Dolna granica każdej laminy jest na ogół ostra, a górna zazwyczaj rozmyta. W najniższej części zestawu występuje kilkucentymetrowa strefa umiarkowanie obfitej mineralizacji kruszc-
owej, zakończona typową laminą kruszczową. Zwraca uwagę pojawienie się rdzawobrunatnej laminy żelazistej (fig. 3) w dolnej części zestawu lamin. Jej miąższość jest bardzo
zmienna, a przebieg nieregularny. Jest ona nieciągła i nakłada się na laminę zbudowaną z siarczoków miedzi. W laminie tej dodatkowo występuje chalkopiryt, a widoczne makrosko-
powo żółtordzawe zabarwienie tej laminy może wynikać z utlenionych minerałów. Próbkę w profilu RZA są podobne do siebie litologicznie, natomiast obserwuje się zróżnicowa-
nie składu, intensywności i typu okruszczowania siarczko-
wego. W całym badanym profilu, od stropu piaskowca do ok. pół metra poniżej zestawu lamin kruszczowych, oprócz mine-
ralizacji w laminach, obserwuje się niewielkiej intensywności rozproszoną mineralizację siarczową.

Profil RGM znajduje się w polu G-8/3 na skrzyżowaniu korytarza K13 z pasem 21. Odsłonięty profil białego spąg-
owca jest podobny litologicznie do profilu RZA (fig. 4), jednak 50–60 cm pod stropem piaskowca obserwuje się se-
dymencyjne struktury płomieniowe. 15-centymetrowej miąższości zestaw rytmitów występuje ok. 100 cm pod łup-
kiem smolistym. Zestaw zawiera 4 regularne laminy o miąż-
szości ok. 1,5 cm oraz bardzo nieregularną „plamistą” ciemną warstwę (3–4 cm grubości), występującą ok. 2–3 cm po-
niżej. Podobne ciemne plamy obserwuje się także nałożone na leżące wyżej regularne laminy kruszczowe.

Profile RZA i RGM wykazują szereg podobieństw, ale także różnic. W obu profilach piaskowiec jest litologicznie podobny, jednak w profilu RZA jest znacznie bardziej rozsy-
pliwy, a laminy kruszczowe są zielone, co sugeruje ich zwie-
trzenie. Oba profile łączy także sposób wykształcenia dolnej części zestawu rytmitów. W obu przypadkach w dolnej czę-
ści zestawu, poniżej ostatnich regularnych lamin, pojawia się kilkucentymetrowa „rozmyta” strefa (fig. 3–6), którą
kończy się lamina siarczoków. Poniżej tej laminy okruszc-
owanie znacząco ubożeje i przybiera charakter rozproszony. W obu profilach na typowe laminy kruszczowe nakładają się
lokalnie plamiste skupienia minerałów kruszczowych.

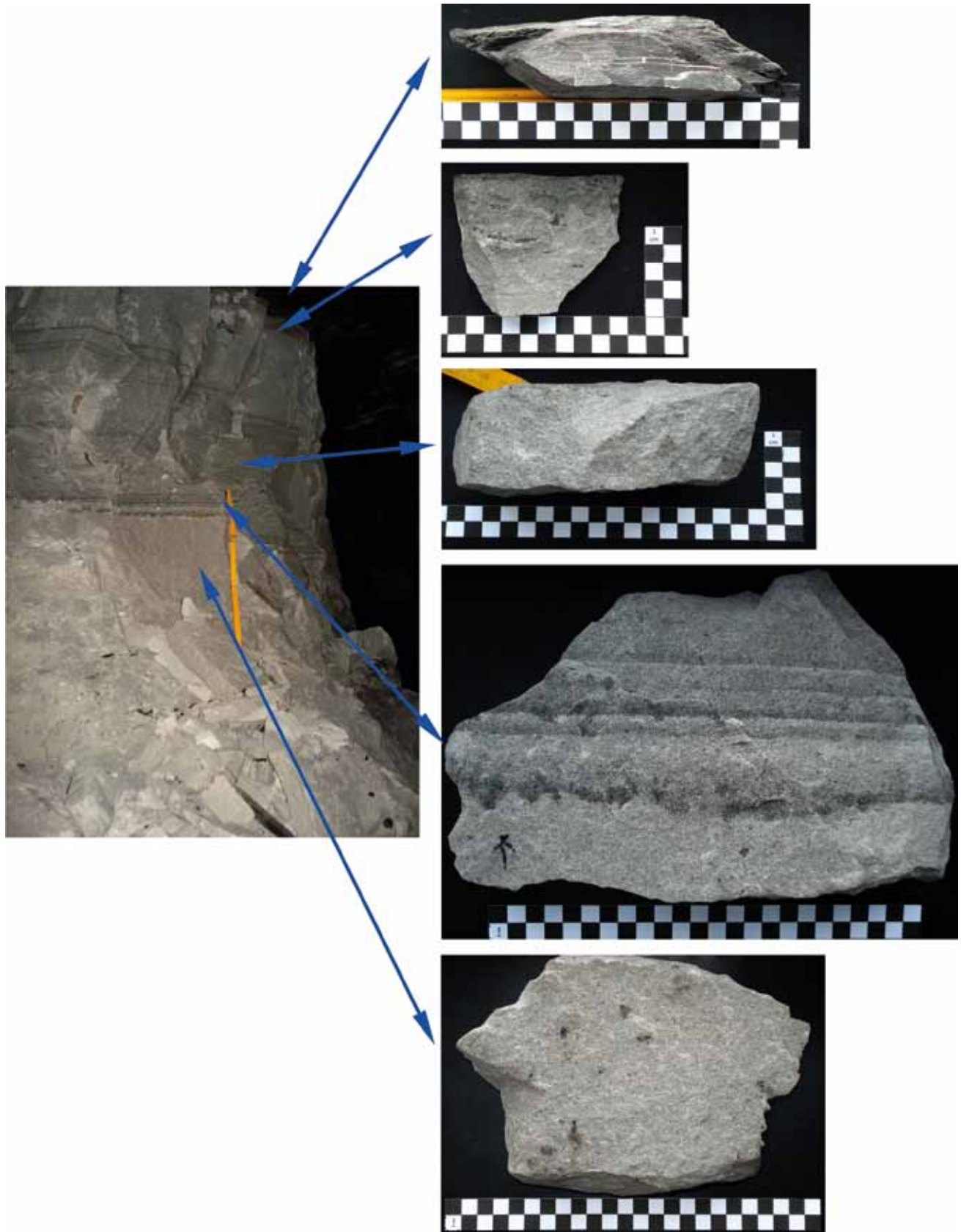


Fig. 4. Profil RGM (Rudna Główna) z rytmitami siarczkowymi
RGM cross-section (Main Rudna) with sulphide rhythmmites



Fig. 5. Wyniki planimetrowania (szkielet ziarnowy, kruszce i spoiwa niekruszczowe) próbek (z uwzględnieniem lamin) z profilu RZA (Rudna Zachodnia)

Results of planimetric analysis (grane fabric, ore minerals and non-sulphide cements) of samples from the RZA cross-section (West Rudna mine field)

METODY BADAŃ

Obserwacje mikroskopowe wraz z planimetrowaniem wykonano z użyciem uniwersalnego mikroskopu polaryzacyjnego Nikon Eclipse 600 Pol, w świetle przechodzącym i odbitym. Obserwacje skaningowe oraz mikroanalizę chemiczną przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego z emisją polową Hitachi S 4700 z systemem analitycznym EDS Vantage firmy Noran. Napięcie wynosiło 20 kV, a czas akwizycji 100 s. Zastosowano „bezwzorcową” procedurę wyliczenia składu chemicznego na podstawie oprogramowania mikroskopu. Uniwersalne pre-

paraty mikroskopowe napyłono węglem. Badania wykonano w Pracowni Elektronowej Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X’Pert ADP z monochromatorem grafitowym. Zakres pomiarowy 0–65° 2θ, z użyciem lampy miedziowej. Interpretacji widm dokonano programem Philips X’Pert oraz ClayLab.

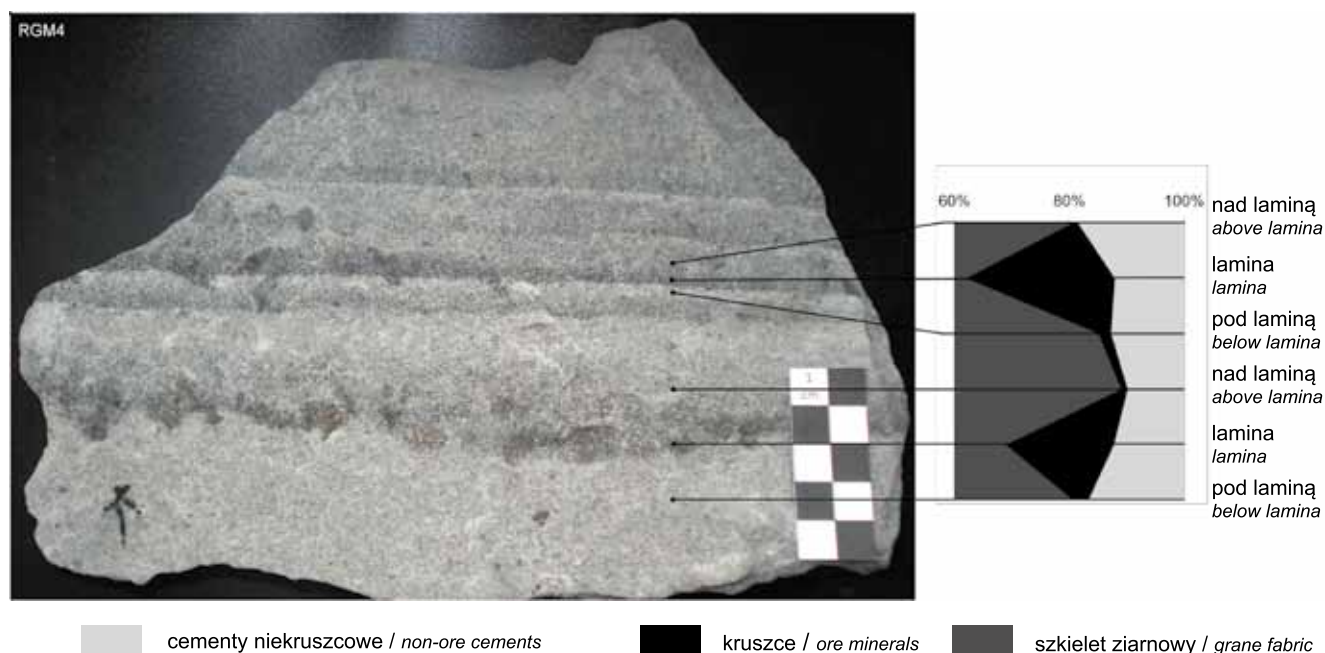


Fig. 6. Wyniki planimetrowania (szkielet ziarnowy, kruszce i spoiwa niekruszcowe) próbek (z uwzględnieniem lamin) z profilu RGM (Rudna Główna)

Results of planimetric analysis (grane fabric, ore minerals and non-sulphide cements) of samples from the RZA cross-section (Main Rudna mine field)

WYNIKI BADAŃ

Piaskowce jasnoszare (Weissliegend) są zwykle wykształcone jako kwarcowe arenity z ziarnami w przedziale wielkości 0,05–0,20 mm. Niekiedy stratyfikacja jest podkreślona cienkimi laminami ilastymi. Szkielet ziarnowy składa się głównie z kwarcu (ok. 75%) oraz w mniejszym stopniu skaleni, mik, fragmentów skał krzemionkowych, wulkanicznych lub węglanowych (Pieczonka i in., 2007). W kopalni Rudna znajduje się najpełniej rozwinięta z całego obszaru złożowego mineralizacja miedziowa w piaskowcach. Średnia miąższość piaskowców wynosi tu 12 m, wahając się w zakresie 1,5–29,0 m. Zawartość miedzi jest zmienna i osiąga maksymalnie kilkanaście procent. Najbardziej okruszczowana jest część stropowa. Mayer i Salamon (1974) wyróżnili cztery odmiany piaskowca, poczynając od stropu: 1) piaskowiec biały o spoiwie węglanowym; 2) piaskowiec ciemnoszary o spoiwie węglanowym; 3) piaskowiec białoszary o spoiwie dolomitowo-ilastym; 4) piaskowiec pasiasty – odmiana, w której pojawiają się rytmy siarczkowe. Ta ostatnia odmiana, badana w niniejszej pracy, występuje w postaci naprzemianległych lamin ciemnoszarych (po zwietrzeniu zielonych) i białoszarych. Liczba lamin waha się zazwyczaj od 10 do 20 (obserwowano też zaledwie kilka lamin lub nawet 60), o miąższości pojedynczej laminy 10–15 mm. Dolna granica laminy jest ostra (największe nagromadzenie siarczków metali), a górna – nieostra (stopniowe zmniejszenie zawartości siarczków). Miąższość zestawu lamin to na ogół 0,5–0,7 m, a oddalenie od stropu to typowo ok. 1 m (0,5–1,5 m).

Badane piaskowce mają szkielet ziarnowy zdominowany przez kwarc. Pozostałymi składnikami szkieletu są skalenie w ilości do kilku procent, sporadycznie występujące łuszczyki, glaukonit i ziarna lityczne. Najrzadziej spotykane są minerały akcesoryczne, takie jak rutyl i tytanit. Ziarna są średnio obtoczone i średnio wysortowane. W obu profilach szkielet ziarnowy w obrębie pojedynczej laminy jest zastępowany przez mineralizację kruszczową (fig. 7A, 8D). Im bogatsze okruszczowanie, tym proces ten jest intensywniejszy (fig. 8B, 9A). Prawidłowość ta dotyczy wszystkich lamin. Wtórne plamiste skupienia siarczków, nakładające się często na pierwotne laminy, to na ogół miejsca najintensywniejszego okruszczowania i również w nich zachodzi zastępowanie szkieletu przez siarczki. Proces rozpuszczania był najpełniejszy w skaleniach potasowych, a szczególnie w perytach fazy sodowej (fig. 7C), niezależnie od położenia w zestawie lamin. W strefach najuboższej mineralizacji kwarc był słabo rozpuszczany, natomiast proces ten nasilał się w strefach bogatszego okruszczowania w laminach oraz wtórnych skupieniach kruszczowych (fig. 7D). Proces ten prowadził do powstania kwarcowych obwódek regeneracyjnych, również w strefach najbogatszej mineralizacji kruszczowej. Obwódki takie są najlepiej zachowane, gdy zostały otoczone przez siarczki, tworzące swoistą otulinę (fig. 7D, 8A). Gdy siarczki były nieobecne lub nie dość szczelnie otaczały ziarno kwarcu, wówczas zarówno pierwotny, jak i regenerowany fragment ziarna mógł być korodowany (fig. 8D). W miejscach najintensywniejszego zastępowania można znaleźć

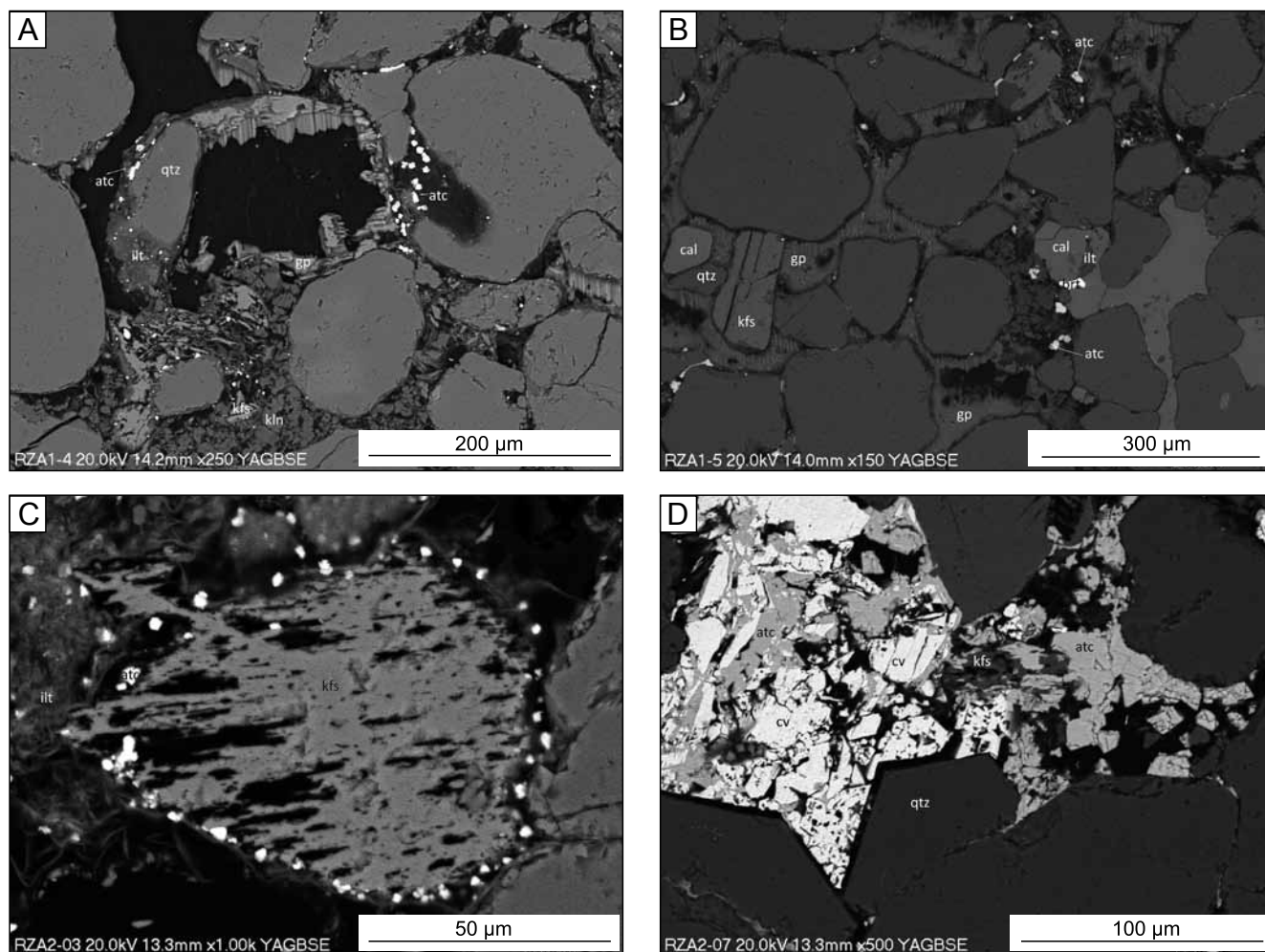


Fig. 7. Profil RZA (Rudna Zachodnia)

A – zaawansowany proces rozpuszczania szkieletu ziarnowego. W centralnej części zdjęcia po całkowicie zastąpionym ziarnie pozostaje obwódka gipsowa. Po lewej ziarno kwarcu zastępowane przez illit. Miedź skupiona w chlorkach (próbka RZA1, SEM-BSE); **B** – strefa ubogiego okruszczowania silnie spojona gipsem i kalcytem. Gips koroduje krawędzie ziaren. Cement kalcytowy zastępuje cement gipsowy (próbka RZA1, SEM-BSE); **C** – korozja skaleni potasowego, wokół którego na obwodzie wykrystalizował atacamit. Po lewej skupienia illitu (próbka RZA2, SEM-BSE); **D** – strefa najbogatszego okruszczowania w laminie z dominującym chalkozynem. Bardzo wyraźna regeneracja ziaren kwarcu. Atacamit w dużym stopniu koroduje siarczki miedzi. Przestrzeń wypełniona przez spoiwo powstała najprawdopodobniej dzięki rozpuszczeniu szkieletu, o czym mogą świadczyć pozostałości skaleni potasowego (próbka RZA2, SEM-BSE)

RZA cross-section (West Rudna)

A – advanced dissolution of matrix grains. In central part of the image, gypsum internal coating after a completely dissolved grain is visible. On the left, illite replaces quartz. Copper occurs in chlorides (RZA1, SEM-BSE); **B** – zone of poor mineralization – strong cementation by gypsum and calcite. Gypsum corrodes rims of matrix grains. Gypsum cement is replaced by calcite cement (RZA1, SEM-BSE); **C** – corrosion of a K-feldspar grain. Atacamite precipitates around. On the left, illite aggregates are visible (RZA2, SEM-BSE); **D** – zone of very intense mineralization in laminae with dominant chalcocite. Strong regeneration of quartz grains. Atacamite corrodes copper sulphides. A void, filled with cements, formed probably from dissolution of matrix, as evidenced by the presence of K-feldspar relics (RZA2, SEM-BSE)

relikty kwarcu i skaleni w obrębie siarczków (fig. 8D, 9A). Skalenie były zastępowane nie tylko przez siarczki, ale także przez spoiwo niesiarczkowe, np. węglany (fig. 7B).

Występuje duża różnorodność spoiw: siarczki, węglany, siarczany, krzemionka i minerały ilaste. Każde z wymienionych spoiw jest obecne w każdej z badanych próbek dla obu profili, a dodatkowo w profilu RZA występują chlorki (fig. 8A). W profilach rytmitów zachodzi zmienność dystrybucji poszczególnych spoiw. Spoiwo krzemionkowe występuje zwykle w miejscach wyraźnego obfitego okruszczowania (laminie lub duże skupienia siarczków w przypadku minera-

lizacji rozproszonej poza laminami), a wystąpieniom tym mogą towarzyszyć regenerowane ziarna kwarcu (fig. 7D). Gips, anhydryt, minerały ilaste i węglany występują niejednokrotnie w swoim sąsiedztwie (fig. 7A, B, 8B), wypełniając przestrzenie porowe. W miejscach wzmożonej mineralizacji kruszcowej także spoiwa niesiarczkowe były zastępowane przez siarczki (fig. 8D). Pory w piaskowcu poza laminami i „plamami” pozostają puste, bywają wypełniane przez niesiarczkowe spoiwa lub krystalizuje w nich niewielka ilość siarczków, podobnych do tych w strefie obfitej mineralizacji.

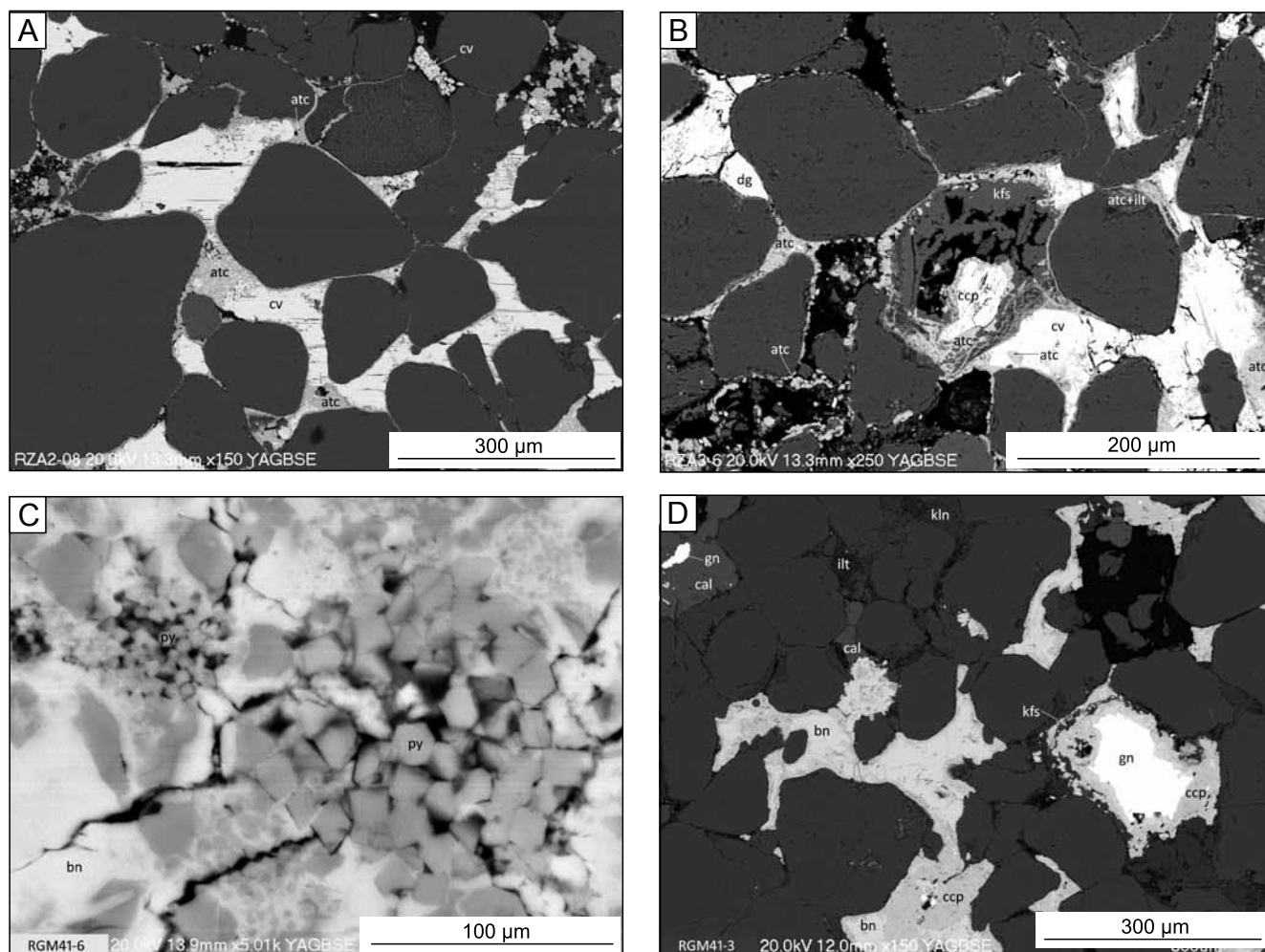


Fig. 8. Profile RZA Rudna Zachodnia i RGM Rudna Główna

A – strefa znacznego okruszczowania kowelinem. Atacamit koroduje siarczki miedzi. Widoczne regenerowane ziarna kwarcu (Rudna Zachodnia, próbka RZA2, SEM-BSE); **B** – zdegradowane ziarno skalenia potasowego z chalkopirytem oraz atacamitem wewnątrz niego. Obecne kowelin, chalkopiryt i digenit. Siarczki są korodowane przez atacamit (Rudna Zachodnia, próbka RZA3, SEM-BSE); **C** – strefa bogatego okruszczowania w laminie. Relikt częściowo rekrystalizowanego skupienia framboidalnego pirytu w bornicie (Rudna Główna, próbka RGM41/1, SEM-BSE); **D** – struktura atolowa chalkopiryty-galena; zastąpienie skalenia potasowego. Okruszczowanie agresywne wobec szkieletu. W górnej lewej części galena bez chalkopirytu w otoczeniu spoiwa kalcytowego (Rudna Główna, próbka RGM41/1, SEM-BSE)

RZA (West Rudna) and RGM (Main Rudna) cross-sections

A – zone of intense covellite mineralization. Atacamite corrodes copper sulphides. Quartz regeneration coatings are visible (RZA2, SEM-BSE); **B** – altered K-feldspar grain with chalcopyrite and atacamite inside. Covellite, chalcopyrite and digenite are present, corroded by atacamite (RZA3, SEM-BSE); **C** – zone of intense mineralization in a lamina. Various sized pyrite framboids, and grains of probably partly recrystallized pyrite in bornite (RGM41/1, SEM-BSE); **D** – atoll structure of chalcopyrite and galena; replacement of K-feldspar. Ore mineralization aggressive towards matrix. Galena without chalcopyrite in calcite cement is visible in upper left corner (RGM41/1, SEM-BSE)

Spoiwa w obu profilach są znaczącym elementem, który kształtował piaskowiec i na podstawie ich relacji można wnioskować o kolejności migracji roztworów. Działalność korozyjna spoiw w stosunku do szkieletu ziarnowego była zmienna. Niewątpliwie spoiwem najbardziej korodującym szkielet ziarnowy były siarczki. W dalszej kolejności, pod względem intensywności rozpuszczania, należy wymienić minerały ilaste (wypełniały przestrzeń, która pojawiła się w wyniku korozji ziaren kwarcu, lub zastępowały ziarna skaleni), a w profilu RZA – także chlorki miedzi (fig. 8A, C). Kalcyt i siarczany wypełniają na ogół przestrzenie porowe i

wykazują słabe działanie korozyjne wobec szkieletu, a także wobec innych spoiw (fig. 9D). Relacje przestrzenne z pozostałymi składnikami pozwalają klasyfikować te ostatnie spoiwa jako późnodiagenetyczne.

Siarczkowa mineralizacja kruszcowa w badanych profilach występuje głównie w laminach (fig. 9A, 10A, B) i we wtórnych skupieniach siarczkowych. Pozostała część kruszców występuje w formie rozproszonych poza laminami (fig. 11A–D, 12A, B). W miejscach uboższego okruszczowania siarczki najczęściej wypełniały przestrzenie porowe (fig. 11A–C, 12B), a w przypadkach bogatego okruszczowa-

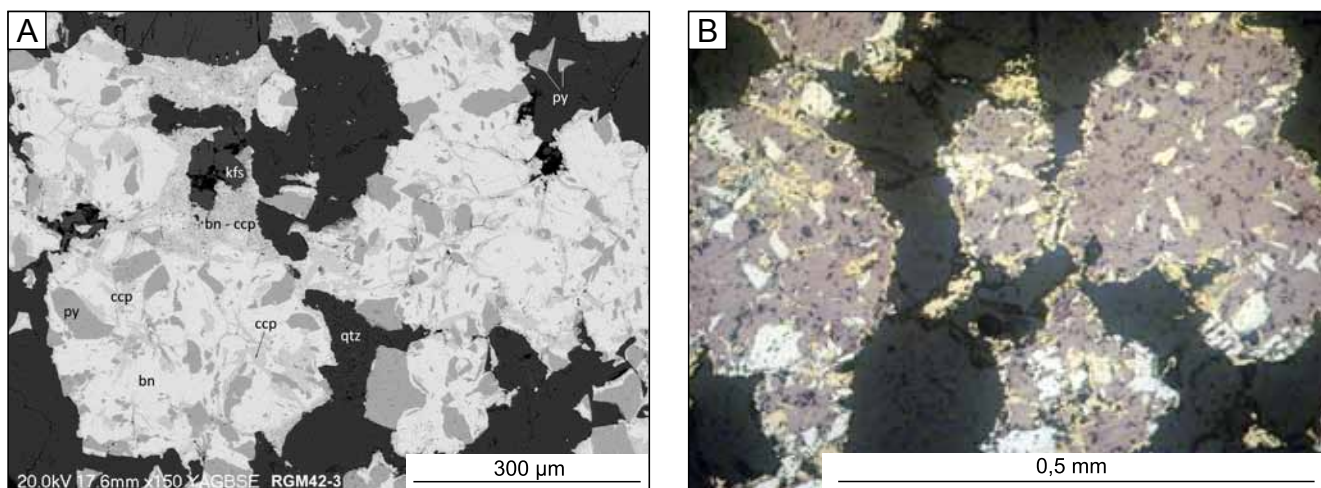


Fig. 9. Profil RGM Rudna Główna

A – plamiste skupienie silnie spojne chalkopirytem, bornitem i pirytem. Szkielet silnie degradowany przez zastępujące go siarczki. W masie bornitowej liczne przerosty pirytu i chalkopirytu (próbka RGM4/2, SEM-BSE); **B** – siarczki zastępują szkielet ziarnowy i spoiwo (różowy – bornit, żółty – chalkopiryt, żółtawy – piryty; próbka RGM4/2, światło odbite 1N)

RGM cross-section (Main Rudna)

A – spotty aggregates with intense cementation of chalcopyrite, bornite and pyrite. Matrix grains strongly altered by replacing sulphides. Numerous intergrowths with pyrite and chalcopyrite are visible in bornite (RGM4/2, SEM-BSE); **B** – sulphides replace matrix and other cements (bornite-pink, chalcopyrite-yellow, pyrite-yellowish; RGM4/2; reflected light, 1N)

nia siarczki agresywnie zastępują przede wszystkim szkielet ziarnowy, a także spoiwa niesiarczkowe (fig. 9A). Okruszcowanie jest najobfitsze w dolnych częściach lamin oraz w skupieniach nakładających się na laminy późniejszych kruszców. Skład mineralny okruszcowania jest wyraźnie różny w obu profilach. Z uwagi na fakt, że pomiary EDS były wykonywane metodą bezwzorcową, ich wyniki mogą być obciążone błędem. Z tego powodu uprościliśmy zastosowane nazewnictwo, używając jedynie trzech zbiorczych nazw minerałów siarczkowych: chalkozyn Cu_2S (także djur-

leit $\text{Cu}_{1,97-1,93}\text{S}$), digenit $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (także anilit $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ i geerit $\text{Cu}_{1,6}\text{S}$) oraz kowelin CuS (także sponkiopit $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ i yarrowit $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$, które wcześniej były opisywane jako „blaubleibender covellite”). W obu badanych profilach skład chemiczny siarczków miedzi w obrębie każdej laminy oraz między laminami wykazuje pewne prawidłowości. Siarczki o najwyższych zmierzonych stosunkach Cu/S (digenit) występują głównie w strefach najbogatszej mineralizacji (fig. 8B, 9A), zwykle najliczniej tuż przed ostrym przejściem laminy w strefę „płonną”, gdzie stosunek Cu/S w siarczkach spada.

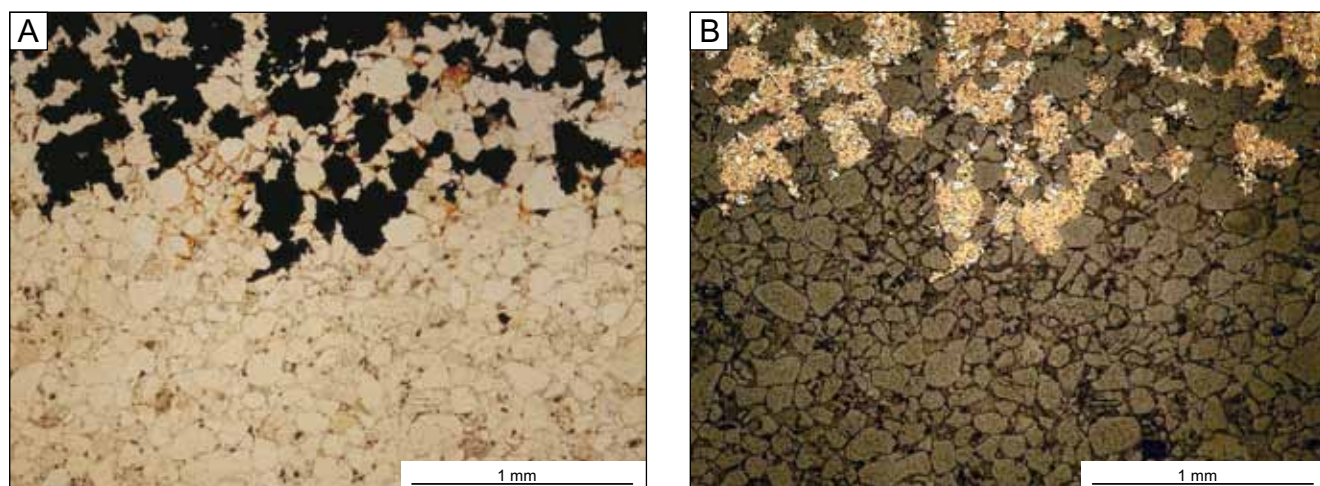


Fig. 10. Granica okruszcowanej plamy z najniższej w profilu RGM nieprawidłowej laminy. Widoczny agresywny charakter siarczków wobec pozostałych składników piaskowca

Okruszcowanie – różowy – bornit, żółtawy – chalkopiryt (**A** – światło przechodzące 1N; **B** – światło odbite 1N; Rudna Główna, próbka RGM4/2)

Border of mineralized spotty aggregate from the lowermost irregular lamina (RGM cross-section)

Sulphides (bornite – pink, chalcopyrite – yellow) replace other components of the sandstone (RGM4/2; **A** – transmitted light, 1N; **B** – reflected light, 1N)

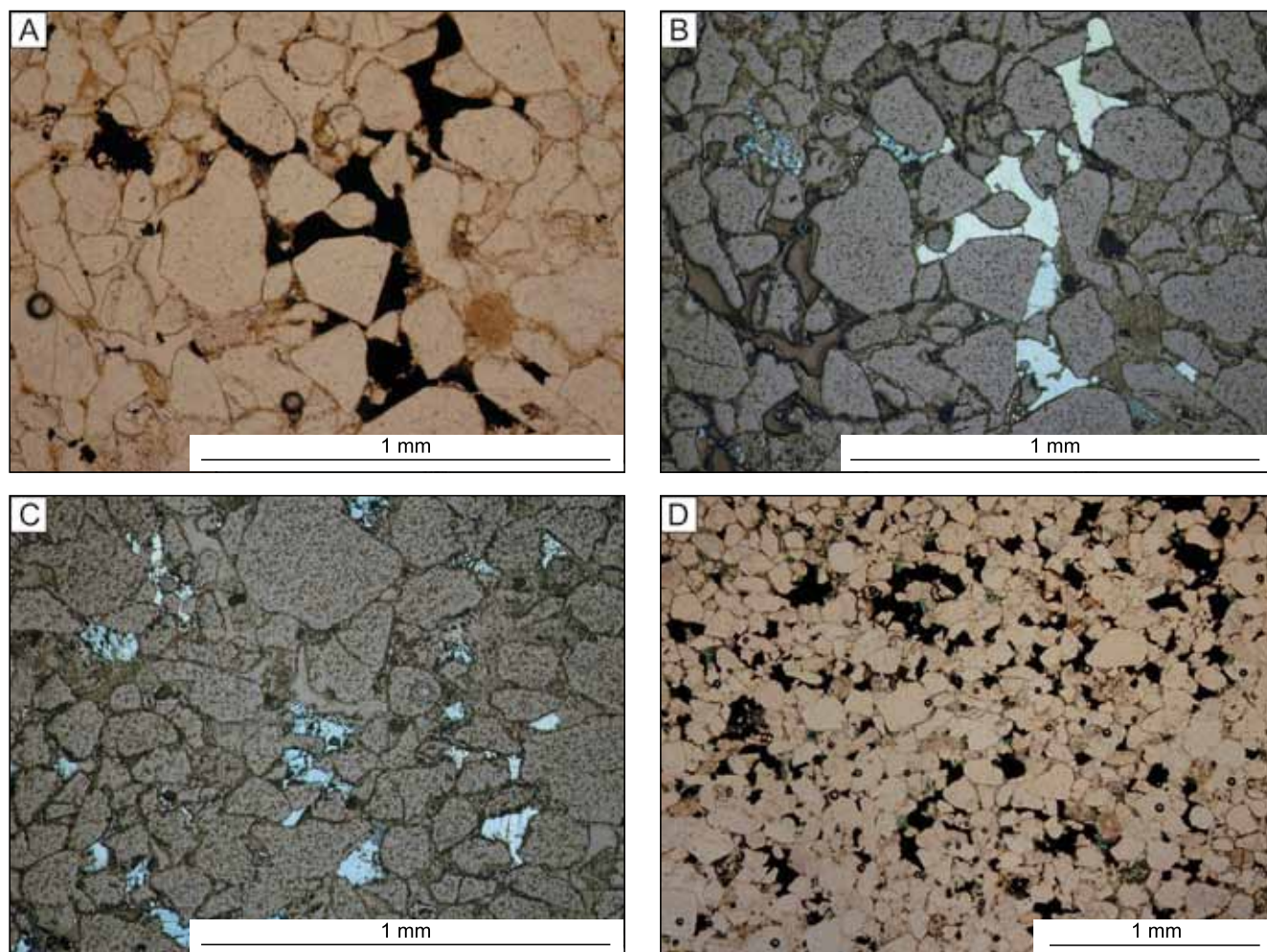


Fig. 11. Mineralizacja rozproszona ponad strefą występowania zestawu rytmitów. Siarczki zastępują spoiwa niekruszcowe, także spoiwo gipsowe. W otulinie siarczkowej regenerowane ziarno kwarcu

Okruszcowanie w A i B: z lewej kowelin, w centrum chalkozyn, poniżej chalkozynu digenit (Rudna Zachodnia, próbka RZA8). A – 1N; B – światło odbite 1N; C – światło odbite 1N; D – 1N

Dispersed mineralization above the zone of rhythmites. Sulphides replace non-sulphide cements, including gypsum.

Quartz grains with regenerated coatings are surrounded by sulphides

Ore mineralization: covellite (left), chalcocite (centre), digenite (below chalcocite) (West Rudna, RZA8; A – transmitted light, 1N; B – reflected light, 1N; C – reflected light, 1N; D – transmitted light, 1N)

Co ciekawe, prawidłowość ta jest obserwowana także wówczas, gdy na pierwotną laminę złożoną z siarczków Cu nałoża się mineralizacja siarczkami Cu-Fe (fig. 8B).

W profilu RZA okruszcowanie, występujące głównie w laminach, jest reprezentowane przede wszystkim przez siarczki systemu Cu-S, przy czym dominuje kowelin, a digenit jest obecny podrzędnie. W profilu tym chalkopiryt pojawia się tylko w laminie żelazistej (fig. 8B, 10B). W całym badanym profilu obserwuje się niewielkiej intensywności rozproszoną mineralizację siarczkową o składzie podobnym do składu mineralizacji siarczkowej w rytmitach. Specyfiką profilu RZA jest obfite występowanie chlorków miedzi. Występują one w całym profilu, jednak ich ilość wzrasta wraz ze wzrostem zawartości siarczków miedzi. Należy też podkreślić, że chlorki miedzi częściej współwystępują z kowelinem, niż z digenitem. Stwierdzony metodą EDS skład chemiczny chlorku miedzi odpowiada atacamitowi lub paratacamitowi,

natomiast badania XRD sugerują raczej obecność atacamitu. Ponieważ rozróżnienie tych minerałów nie jest łatwe, dlatego w dalszej części artykułu stosujemy dla uproszczenia termin atacamit. Atacamit występuje w różnych formach. Zastępuje w nieregularny sposób siarczki miedzi, a sam proces najczęściej zachodzi od granicy kontaktu z ziarnami szkieletu (fig. 7A–D, 8B). Zaawansowanie tego procesu może prowadzić do zastąpienia znaczących objętości siarczków. Inną częstą formą zastępowania siarczków miedzi są drobne żyłki o nieprawidłowym przebiegu. Podrzednymi formami występowania atacamitu są drobne ziarna, występujące niekiedy wokół ziaren szkieletu, np. skaleni (fig. 7C, 8B), bez wyraźnego związku z siarczkami miedzi.

Profil RGM jest okruszczony głównie przez chalkopiryt, pirit i bornit, które na ogół współwystępują w charakterystyczny sposób (fig. 8C, 9A, B). Podrzednie można dostrzec kowelin, a lokalnie galenę (fig. 8D). W odróżnieniu od

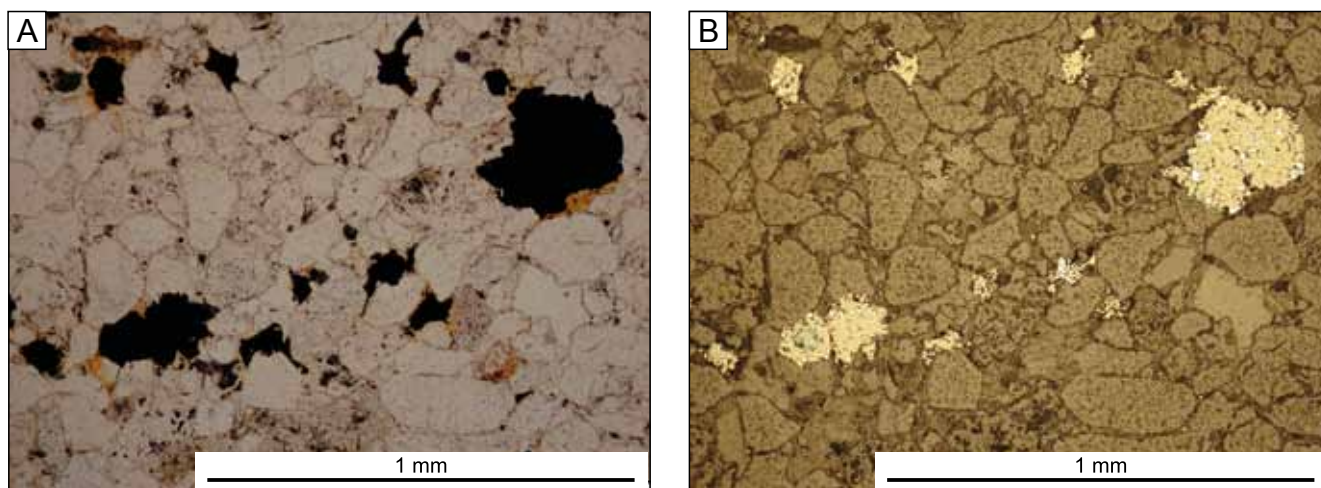


Fig. 12. Strefa skąpego okruszczenia poniżej najniższej, ostatniej prawidłowej laminy w profilu RGM. Mineralizacja w formie rozproszonej. Duże siarczki zastępują pozostałe spoiwa, ziarna kwarcu i skaleni

Okruszczenie: różowy – bornit, żółtawy – chalkopiryt. W obrębie bornitu niebieski kowelin (A – światło przechodzące 1N; B – światło odbite 1N; Rudna Główna, próbka RGM4/1)

Zone of poor mineralization below the lowermost regular laminae in the RGM (Main Rudna) cross-section. Dispersed mineralization. Large sulphides (bornite – pink, chalcopyrite – yellow) replace other cements and quartz and feldspar grains (blue covellite in pink bornite is visible) (RGM4/1; A – transmitted light, 1N; B – reflected light, 1N)

profilu RZA, na najniższą laminę tego profilu o nieprawidłowym przebiegu są nałożone wtórne, liczne i dużych rozmiarów skupienia plamiste (fig. 9A). Piryty występuje głównie w strefach silnie okruszczonych w spągach lamin lub w strefach skupień plamistych (fig. 9A), na ogół jako framboidy, często spojone bornitem (fig. 8C). W przypadku spojenia framboidów o znacznych rozmiarach, ich składowe kryształy zachowują swą idiomorficzną postać, natomiast małe framboidy są, jak się wydaje, częściowo zastępowane. Skutkiem tego procesu mogą być liczne duże ziarna prawdopodobnie wtórnego pirytu, występujące w masie bornitowej (fig. 8C, 9A, B). Chalkopiryt występuje na ogół w formie cienkich obwódek wokół ziaren bornitu lub w postaci nieprawidłowo biegnących żyłek lub lamin wewnątrz ziaren chalkopirytu. Występowanie galeny jest ograniczone do struktur plamistych, sytuujących się poniżej prawidłowych lamin, a w sąsiedztwie galeny zwykle występują chalkopiryt lub bornit (fig. 8D). W profilu RGM nie obserwuje się chlorków, stanowiących istotny składnik profilu RZA.

W celu określenia ilościowych zależności między kruszcami, szkieletem ziarnowym i niesiarczkowymi spoiwami wykonano planimetryczne płytek cienkich. Planimetry-

no obszar dolnej części laminy (z największą mineralizacją kruszczową) i często strefy sąsiadujące z nią z góry i z dołu. W profilu RZA, oprócz typowych lamin kruszczów miedzionośnych, dodatkowo badano także laminę żelazistą (RZA3), zawierającą późniejsze siarczki. W profilu RGM planimetryowano jedną typową dla zestawu rytmitów laminę (RGM4/2) oraz najbardziej okruszczoną laminę (RGM4/2), która zawierała także skupienia późniejszych siarczków. Wyniki przedstawiono na figurach 5 i 6. W obu profilach najbardziej widoczne są prawidłowości dotyczące występowania najbogatszego okruszczenia oraz związanego z tym zjawiska zastępowania szkieletu ziarnowego i spoiw niesiarczkowych. W najbardziej okruszczonych strefach zachodziło najintensywniejsze zastępowanie szkieletu. W większości próbek towarzyszy temu jednocześnie obniżenie udziału spoiw niesiarczkowych. W profilu RZA spadki zawartości szkieletu ziarnowego nie przekraczają kilku procent. W profilu RGM, ze względu na bogatsze w stosunku do profilu RZA okruszczenie, zmniejszenie zawartości szkieletu ziarnowego dochodzi do blisko 20%. W profilu RZA udział siarczków nie przekracza w żadnej ze stref 8%, podczas gdy w profilu RGM udział ten dochodzi do 26%.

DYSKUSJA

Rytmity siarczkowe są obserwowane we wszystkich kopalniach rejonu Lubin–Głogów (Mayer, Piestrzyński, 1985, 1990; Sawłowicz, Wedepohl, 1992; Kaczmarek, 2006; Pieczonka i in., 2007). Sawłowicz i Wedepohl charakteryzowali rytmity jako sekwencje od 2 do 60 lamin, zbudowanych z siarczków miedzi (głównie digenitu), usytuowanych ok. 0,5–1,5 m poniżej spągu łupka i o miąższości pojedyn-

czej laminy ok. 1 cm. Zbadane do celów niniejszej pracy dwa zestawy rytmitów mieszczą się w tak przedstawionym zarysie. Profil RZA rozpoczynał się ok. 120 cm poniżej spągu łupka, i składał się z 26 lamin o miąższości pojedynczej laminy ok. 1,2 cm. Profil RGM zaczynał się ok. 100 cm poniżej spągu łupka i składał się z 4 prawidłowych lamin o miąższości ok. 1,5 cm każda (z nałożonymi na nie niewiel-

kimi plamami) i jednej nieprawidłowej, na którą składają się liczne plamiste skupienia bogate w siarczki. Prawidłowe laminy charakteryzują się bogato okruszczoną, ostrą dolną granicą, poniżej której następuje gwałtowne zmniejszenie okruszczowania. Rytmy siarczkowe tworzyły się w piaskowcach wyłącznie tam, gdzie wyżej występuje łupek miedzionośny (Sawłowicz, Wedepohl, 1992).

Sawłowicz i Wedepohl (1992) zwracają uwagę na występowanie okruszczowania w białym spągowcu, głównie w postaci rozproszonej i lamin, a ponadto także jako gniazda, żyłki, soczewki, także w wykształceniu masywnym, co potwierdziły niniejsze badania. Wymienione formy wyróżnili również inni badacze, którzy także obserwowali rytmy, niejednokrotnie zbudowane z siareczków innych niż chalkozyn–digenit. Harańczyk (1989) obserwował laminy zbudowane z chalkopirytu, bornitu i markasytu. Kucha i Pawlikowski (1986) opisali rytmy chalkozynowe, przechodzące w bornitowo–chalkopirytowe. Obserwacje wymienionych autorów oraz obecne wyniki badań rytmitów dowodzą możliwości bardzo szerokiej zmienności mineralnej siareczków budujących laminy. Rodzaj kruszców w rytmitach i formach mineralizacji rozproszonej jest podobny. Mineralizacja kruszczowa także w obu badanych profilach jest odmienna. Różnice wykazały zarówno siarczki budujące pierwotne prawidłowe laminy, jak i siarczki budujące wtórne, nakładające się okruszczowanie (laminy, plamy). Profil RZA składa się głównie z siareczków systemu Cu–S. Chalkopiryt buduje jedynie wtórną laminę żelazistą w dolnej części zestawu rytmitów. Profil RGM jest okruszczony przez siarczki systemu Cu–Fe–S, w największej mierze przez bornit, pirit i chalkopiryt, z niewielkim udziałem galeny. W przedśudeckim złożu miedzi właśnie takie dwa systemy siarczkowe zdecydowanie dominują: Cu–S oraz Cu–Fe–S (Michalik, Sawłowicz, 2001).

Paragenezy siareczków miedzi w obrębie jednego zestawu lamin są podobne, różnią się jednak między badanymi profilami. Sawłowicz i Wedepohl (1992) w badanych przez nich siareczkach budujących rytmy notowali duże wartości stosunku Cu/S. Mierzone przez nich wartości zawierały się w przedziale 1,26–2,00, a większość mieściła się w zakresie 1,65–1,85 (analizy przy użyciu mikrosondy), czyli odpowiadała digenitowi. W badanym profilu RZA wyróżniono dwa rodzaje pierwotnej mineralizacji siarczkowej: rozproszoną oraz w formie lamin.

Na podstawie obserwowanych zależności przestrzennych między składnikami, można wnioskować o wieloetapowości i rozłożonych w czasie zjawiskach diagenetycznych w piaskowcu. Rozważając okruszczowanie rytmitów, można zakładać co najmniej kilka stadiów okruszczowania.

W profilu RZA w pierwszym stadium powstały prawdopodobnie siarczki miedzi o składzie chalkozynu i digenitu. Siarczki te utworzyły zarówno mineralizację rozproszoną, jak i laminy. Trudno jest wyrokować, czy nastąpiło to jednocześnie czy też procesy te były przesunięte w czasie. Zgodnie z modelem Sawłowicza i Wedepohla (1992), opartym na zjawisku dyfuzji i teorii przesycenia Ostwalda–Pragera, siarkowodór, wydzielany w łupku na drodze bakteryjnej reduk-

cji siarcznanów, dyfundował do niżej położonego porowatego poziomu białego piaskowca, zawierającego jony miedzi, co doprowadziło do powstania lamin siarczkowych. Obecność rozmytej laminy siarczkowej u podstawy sekwencji, typowa dla różnych wcześniej opisywanych rytmitów, a prawdopodobnie także występowanie okruszczowania rozproszonego jest najprawdopodobniej wynikiem stopniowego obniżania się stężenia siarkowodoru z dala od źródła (łupku miedzionośnego), co uniemożliwiło powstanie ostrego gradientu przesycenia. Najwyższy stosunek Cu/S w siareczkach z najbogatszej w kruszce dolnej części każdej laminy rytmitu jest charakterystyczny dla badanych wystąpień (fig. 13). Jeśli model Sawłowicza i Wedepohla (1992) jest prawdziwy, to, zgodnie z teorią przesycenia Ostwalda–Pragera, depozycja siareczków w tej części następuje przy maksymalnym stężeniu siarczku miedzi, dlatego postępując w dół roztwory są zubożone w miedź i również powstające między laminami i w górnych częściach lamin siarczki zawierają jej mniej. Wtórna lamina żelazista okruszczowana chalkopirytom nałożona na laminy siareczków Cu, jest najprawdopodobniej wynikiem późniejszej mineralizacji, być może związanej z obecnością w tym miejscu warstwy piritonośnej (por. profil RGM w dalszej części).

W profilu RGM rozróżnienie etapów mineralizacji oraz wyjaśnienie genezy okruszczowania nie jest łatwe. Skąpe okruszczowanie w laminach kowelinem sugeruje, że pierwotnie laminy mogły się składać z siareczków Cu, podobnie jak

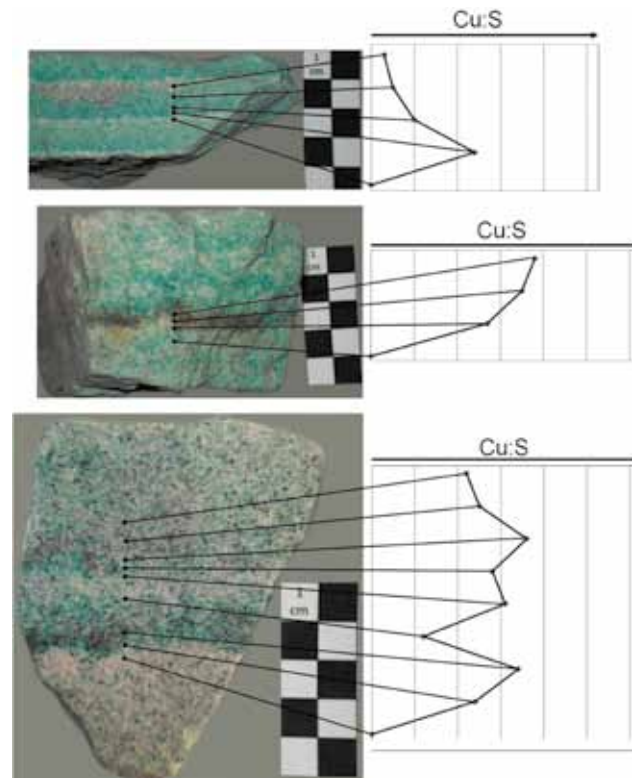


Fig. 13. Zmienność stosunku Cu/S w wybranych próbkach profilu RZA, z uwzględnieniem lamin

Variability of the Cu/S ratio in selected samples from the RZA cross-section (West Rudna), including laminae

w profilu RZA. Ponieważ główna masa mineralizacji w tym profilu składa się z bornitu, pirytu i chalkopirytu, inny sposób jej powstania wydaje się bardziej uzasadniony. Pojawienie się w piaskowcu najwcześniej pirytu, na ogół framboidalnego, następnie często spajanego przez siarczki Cu lub Cu-Fe, jest obserwowane dość powszechnie (np. Large i in., 1995). Liczne framboidy piritowe utworzyły się zapewne *in situ*, być może w wyniku bakteryjnej redukcji siarczanów w mikrośrodowiskach szczątków organicznych. Piryty tworzą się przez metastabilne monosiarczki żelaza (Sawłowicz, 2000 i referencje tamże) i szczególnie w tej wczesnej fazie może być stosunkowo łatwo rozpuszczany w migrujących z dołu roztworach chlorkowych lub zastępowany przez siarczki miedzi (Sawłowicz, Wedepohl, 1992). Migrujący z nadległego łupku siarkowodór reagował z roztworami zawierającymi Cu i Fe, dzięki czemu powstała mineralizacja Cu-Fe-S oraz wtórny piryt. Na mineralizację tę nałożyło się późniejsze okruszczowanie z galeną, tworząc plamiste skupienia siarczkowe.

Minerały kruszczowe nie tylko wypełniają przestrzenie porowe w piaskowcu, ale zastępują zarówno szkielet ziarnowy, jak i spoiwa niesiarczkowe. Procesy zastępowania zachodzą intensywniej w strefach obfitego okruszczowania. Fakt ten potwierdza Michalik (2001) w badanych przez siebie próbkach piaskowca. W obu badanych profilach zastępowanie staje się ewidentnie powszechniejsze ze wzrostem ilości kruszczów zarówno w laminach, jak i nakładających się na nie skupieniach plamistych. Zastępowanie szkieletu ziarnowego i innych form minerałów przez siarczki było badane przez Banasia i in. (1982). Najczęściej dochodzi do zastępowania wszystkich składników piaskowca przez siarczki, zastępowania szkieletu przez chlorki i minerały ilaste oraz w mniejszym stopniu zastępowania szkieletu przez pozostałe spoiwa. Banaś i inni (1982) sugerują oddziaływanie bliżej niesprecyzowanych roztworów, będących wynikiem oddziaływania fluidów interstycjalnych ze spoiwami ilastymi. W badanych profilach regeneracja ziaren kwarcu jest zjawiskiem nader częstym. Nierzadko zachodzi zjawisko utrwalania i chronienia przed korozją kształtu ziarna (w tym regenerowanych fragmentów), jeśli ziarno kwarcu zostało szczelnie otoczone przez siarczki, które w ten sposób tworzą niejako otulinę ochronną; zjawisko to również zauważył Michalik (2001). Regenerację kwarcu należałoby w związku z powyższym tłumaczyć zmianą składu chemicznego roztworów i szybkim osiągnięciem punktu przesylenia dla krzemionki, która była podczas korozji uwolniona w dużej ilości. Michalik (2001) zaznaczył, że duża ilość krzemionki w roztworze mogła dodatkowo pochodzić z rozpuszczenia niestabilnych ziaren detrytycznych (skaleni, ziarna lityczne). Dodatkowy wpływ na wzrost rozpuszczalności kwarcu, także skaleni, mogły mieć kwasy organiczne z materii organicznej łupku miedzionośnego (np. Bennett i in., 1988; Blake, Walter, 1999). W obu profilach zaznacza się spadek zawartości spoiwa gipsowego i kaolinitowego w centralnych częściach zestawu rytmików. Śliwiński i Kaczmarek (2006) wskazali, że zaznacza się słaba dodatnia korelacja między zawartościami miedzi a spoiw ilasto-węglanowych. Fakt ten

może tłumaczyć spadek zawartości kaolinitu, który w miejscach stosunkowo bogatego okruszczowania jest intensywnie zastępowany przez kruszce. Autorzy dodają, że dla spoiw siarczanowych zachodzi ujemna korelacja między zawartością siarczanów a siarczków, co jest zgodne z zaobserwowanym w centralnych częściach zestawów rytmików RZA i RGM wzrostem okruszczowania i jednoczesnym spadkiem zawartości gipsu. Zarówno illit, jak i kaolinit gromadzi się w wyniku zastępowania wcześniejszych spoiw, który to proces Banaś i inni (1982) określili jako późnodiagenetyczny. Należy jednak zauważyć, że niekiedy minerały te wydają się być spoiwami pierwotnymi. Występowanie spoiw kalcytowych i siarczanowych najczęściej ogranicza się do wypełniania przestrzeni porowych. Relacje do pozostałych składników pozwalają klasyfikować je jako późnodiagenetyczne. W badanych próbkach są obecne w niewielkich ilościach drobne ziarna barytu, często zamknięte w masie spoiwa węglanowego lub sąsiadujące z siarczanami. Według Michalika (1997) zróżnicowanie częstości współwystępowania barytu z siarczanami wapnia, może świadczyć o zmiennym składzie roztworów.

W próbkach profilu RZA często obserwuje się chlorki miedzi. Proces zastępowania siarczków jest niekiedy tak intensywny, że atacamit tworzy obok siarczków jedno z głównych spoiw wypełniających pory. Wcześniej Michalik (2001) obserwował w Weissliegend różne formy chlorków miedzi (obwódki wokół siarczków, małe koncentracje w bliskim ich sąsiedztwie, żyłki wewnątrz ich ziaren, małe kalafiorowate formy na autogenicznym kwarcu i drobnoziarniste mieszaniny w przestrzeniach porowych) w piaskowcu, sugerując, że jest to atacamit. Współwystępowanie żył gipsu, anhydrytu i atacamitu wraz z ubogimi w Cu siarczkami miedzi (np. sponkiopitem i yarrowitem) w złożu lubińskim zarejestrowali wcześniej Large i inni (1995), stwierdzając jednocześnie, że istnieje związek między atacamitem a zubożonymi w miedź siarczkami. Supergeniczne przeobrażenia siarczków miedzi od djurleitu do yarrowitu (przez stadia pośrednie), związane z ługowaniem miedzi, są częste i zostały opisane przez wielu autorów, np. Sillitoe, Clark (1969), głównie z porfirowych złóż miedzi. Występowanie atacamitu (lub paratacamitu) w formie żył w siarczkach miedzi nie jest zjawiskiem rzadkim. Shlomovitch i inni (1999) opisali żyły paratacamitu w minerałach siarczkowych miedzi z Timna (Izrael). W powstawaniu wtórnych minerałów w wyrobiskach podziemnych kopalń przedsudeckiego złoża miedzi biorą też udział bakterie (Matlakowska i in., 2012).

W strefie przejściowej między Rote Fäule a strefą okruszczowaną, obserwuje się znacznie więcej kowelinu i innych siarczków zubożonych w miedź. Interesująca jest obserwacja Large i in. (1995), którzy stwierdzili, że gdy yarrowit jest rzadki, to nie towarzyszy mu atacamit, natomiast gdy yarrowit jest pospolity, to zawsze towarzyszy mu atacamit. Oznaczałoby to, że proces utleniania chalkozynu i podobnych siarczków bogatych w Cu prowadzi do ubożenia siarczków w miedź i powstawania yarrowitu lub kowelinu, a w sytuacji znacznej intensywności tego procesu do powstania chlorków miedzi (np. atacamitu). Określenie, kiedy i jak powstał atacamit i zastąpił pierwotne siarczki miedzi nie jest łat-

twe, bowiem podobne efekty może przynieść zarówno wietrzenie współczesne w kopalni, jak i utlenianie przez chlorkowe roztwory mineralizujące na wczesnych etapach formowania się złoża.

Large i inni (1995) wiążą powstanie atacamitu w przedsudeckim złożu miedzi ze współczesnym oddziaływaniem zasolonych wód kopalnianych z siarczkami miedzi. Powierzchniowe objawy wietrzenia siarczków Cu w profilu kopalnianym RZA, mała zwężłość (znaczną rozsypliwłość) piaskowca i obecność w nim anhydrytu i gipsu sugerują, że atacamit rzeczywiście mógł zastępować siarczki Cu w warunkach otwartych wyrobisk kopalnianych. Wydaje się to dość prawdopodobne, tym bardziej, że profil RZA wykazuje wiele cech zwietrzenia, a głównymi anionami w wodach kopalnianych LGOM są, według Kielczawa i inni (2011), chlorki (ok. 260–900 mg/dm³) i siarczany (ok. 1100–1300 mg/dm³). Należy jednak zwrócić uwagę, że utleniające fluidy, zawierające zazwyczaj także CO₂, powinny tworzyć z siarczków miedzi raczej malachit aniżeli atacamit (Hannington, 1993). Według danych Owczarek (2010, za Kielczawa i in., 2011) wskaźnik $r\text{Cl}^-/r\text{HCO}_3^-$ jest jednak stosunkowo wysoki, wahając się dla kopalń LGOM od 0,3 do 400 (średnio od 2 do 8). Można oczekiwać, że jeśli ilość CO₂ jest mała, to utworzy się atacamit, szczególnie w przypadku dobrze wentylowanych wyrobisk. Zapewne zdolność do powstawania atacamitu

silnie zależy od lokalnego stężenia jonów w wodzie kopalnianej, bowiem atacamit w kontakcie ze słodką wodą rozpuszcza się szybko lub ulega przemianom fazowym (Woods, Garrels, 1986). W eksperymentach MacFarlane i innych (2005) ługowana wodą ruda atacamitowa straciła niemal całą zawartość chlorków i większość miedzi. W warunkach stosunkowo dużej wilgotności wyrobisk kopalnianych należałoby więc oczekiwać rozpuszczania atacamitu i tworzenia się chryzokoli (Palacios i in., 2011).

Ponieważ proces okruszczowania w przedsudeckim złożu miedzi był z pewnością wielofazowy, nie można wykluczyć, że wciąż migrujące do strefy złożowej utleniające roztwory chlorkowe mogły powodować zastępowanie wcześniej powstałych siarczków Cu. Cameron i inni (2007) sugerują, że solanki basenowe mogły uczestniczyć w tworzeniu atacamitu w strefie utlenienia złóż porfirowych, na późnych etapach złóżotwórczych.

Stosunkowo częsta obecność bardzo drobnych ziaren atacamitu, nie związanych przestrzennie z siarczkami miedzi, każe rozważyć także hipotezę wczesnego powstania niewielkich jego ilości z miedzionośnych chlorkowych roztworów resztkowych po krystalizacji siarczków miedzi i wyczerpaniu się dostępnego siarkowodoru lub przed powstaniem głównych siarczków miedzi, gdy siarkowodor nie był jeszcze dostępny.

PODSUMOWANIE

Dwa zbadane profile piaskowców z kopalni Rudna zawierały rytmity siarczkowe o różnym składzie siarczków miedzi i stopniu przeobrażenia. Siarczkowa mineralizacja kruszcowa występuje głównie w pierwotnych laminach i we wtórnych skupieniach siarczkowych. Pozostała część kruszców występuje w formie rozproszonej poza laminami. W miejscach słabego okruszczowania występowanie siarczków najczęściej ogranicza się do wypełniania przestrzeni porowych, a przy dość obfitym okruszczowaniu siarczki agresywnie zastępują przede wszystkim szkielet ziarnowy, ale także spoiwa niesiarczkowe. Okruszczowanie jest najobfitsze w dolnych częściach lamin oraz w skupieniach nakładających się na nie późniejszych kruszców. Rytmity w profilu RZA są zbudowane z siarczków miedzi (głównie digenit). Profil ten uległ znaczącemu wietrzeniu, a pierwotna mineralizacja kruszcowa została w dużym stopniu zmieniona do kowelinu i atacamitu. Pierwotne rytmity powstały prawdopodobnie przez oddziaływanie siarkowodoru z łupku miedzionośnego na roztwory miedzionośne w piaskowcu. Powszechna obecność atacamitu była zapewne wynikiem wietrzenia w warunkach kopalnianych, chociaż inne możliwości jego powstania, przynajmniej w części, zostały też zaproponowane. Rytmity w profilu RGM są zbudowane z siarczków Cu i Fe (bornit, chalkopiryt) i pirytu. Ten odmienny skład może być wynikiem reakcji siarkowodoru z nadległego łupku z roztworami zawierającymi Cu i Fe. Żelazo w tych roztworach było prawdopodobnie wynikiem rozpuszczania obecnego w piaskowcu pirytu lub monosiarczków żelaza. Na pierwotną mineralizację siarczkową w obu profilach jest nałożona wtórna mineralizacja kruszcowa o nieco odmiennym składzie.

Podziękowania. Pragniemy podziękować Dyrekcji KGHM Polska Miedź S.A. i Dyrekcji ZG Rudna za wyrażenie zgody na zjazd i pobór próbek. Dziękujemy za pomoc geologom ZG Rudna, a w szczególności Panu Jarosławowi Suchanowi. Podziękowania kierujemy też pod adresem Pana Bartosza Kajdasa za nieocenione wsparcie w obsłudze aparatury badawczej oraz analizie wyników. Panu Andrzejowi Kozłowskiemu dziękujemy za cenne uwagi, które pozwoliły udoskonalić niniejszy tekst.

LITERATURA

BANAŚ M., SALAMON W., PIETRZYŃSKI A., MAYER W., 1982 — Replacement phenomena of terrigenous minerals by sulphides in copper – bearing Permian sandstones in Poland. *W: Ore Genesis – the state of the Art* (red. G.C. Amstutz).

Spec. Publ. No. 2, Soc. Geol. Appl. to Mineral Deposits, 3–9, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
BENNETT P.C., MELCER M.E., SIEGEL D.J., HASSETT J.P., 1988 — The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, **52**: 1521–1530.

- BLAKE R.E., WALTER L.M., 1999 — Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70–80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, **63**: 2043–2059.
- BLASZCZYK J.K., 1981 — Wpływ paleomorfologii stropu białego spągowca na zmienność facjalną serii złożowej w Zagłębiu Lubieńskim. *Geol. Sudet.*, **16**: 195–217.
- CAMERON E.M., LEYBOURNE M.I., PALACIOS C., 2007 — Atacamite in the oxide zone of copper deposits in northern Chile: involvement of deep formation waters? *Miner. Deposita*, **42**: 205–218.
- HANNINGTON M.D., 1993 — The formation of atacamite during weathering of sulphides on the modern seafloor. *Can. Mineral.*, **31**: 945–956.
- HARAŃCZYK C., 1989 — Subaerial redistribution of the metals content in the copper – bearing shales of the Fore-Sudetic Monocline. Symp. Mineralization in Black Shales. Kraków–Lubin 11–14 April 1989, 14.
- HARAŃCZYK C., JAROSZ J., 1973 — Minerale kruszczowe złoża miedzi monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.*, **10**: 290–296.
- JUROSZEK, C., KŁAPCIŃSKI, J., SACHANBIŃSKI, M., 1981. Wulkanity dolnego permu południowej części monokliny przedsudeckiej i perykliny Żar. *Rocznik Pol. Tow. Geol.*, **51**: 517–546.
- KACZMAREK W., 2006 — Zróżnicowanie mineralizacji miedziowej a wykształcenie litologiczne białego spągowca w kopalniach LGOM. [Pr. doktor.], Arch. ING UW, Wrocław.
- KIELCZAWA B., OWCZAREK A., KALISZ M., 2011 – Wybrane zagadnienia genezy wód podziemnych dopływających do kopalń Lubin oraz Polkowice–Sieroszowice w strefie kontaktów hydraulicznych utworów cechsztynu i oligocenu. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 291–300.
- KŁAPCIŃSKI J., PERYT T.M., 2007 — Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin (red. A. Piestrzyński): 69–77.
- KUCHA H., 1990 — Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geol. Rundsch.*, **79**: 387–399.
- KUCHA H., PAWLIKOWSKI M., 1986 — Two-brine model of the genesis of strata – bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Miner. Deposita*, **21**: 70–80.
- LARGE D.J., MACQUAKER J., VAUGHAN D.J., SAWŁOWICZ Z., GIZE A.P., 1995 — Evidence for Low – Temperature alteration of sulphides in the Kupferschiefer copper deposits of Southwestern Poland. *Econ. Geol.*, **90**: 2143–2155.
- MacFARLANE W.R., KYSER T.K., CHIPLEY D., BEAUCHEMIN D., OATES C., 2005 — Continuous leach inductively coupled plasma mass spectrometry: applications for exploration and environmental geochemistry. *Geochem. Explor. Environm., Anal.*, **5**: 123–134.
- MATLAKOWSKA R., SKŁODOWSKA A., NEJBERT, K., 2012 — Bioweathering of Kupferschiefer black shale (Fore-Sudetic Monocline, SW Poland) by indigenous bacteria: implication for dissolution and precipitation of minerals in deep underground mine. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **81**: 99–110.
- MAYER W., PIETRZYŃSKI A., 1985 — Ore minerals from lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Pr. Miner. PAN*, **75**: 1–72, Wydaw. Geol., Warszawa.
- MAYER W., PIETRZYŃSKI A., 1990 — Origin of sulphide banding in the mineralized Weissliegendes sandstones, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Miner. Pol.*, **21**: 15–21.
- MAYER W., SALAMON W., 1974 — Wykształcenie i mineralizacja piaskowców białego spągowca w rejonie Rudnej. *Rudy Met. Nieżel.*, **19**: 300–304.
- MICHALIK M., 1997 — Minerale diagenetyczne w piaskowcach białego i czerwonego spągowca z obszaru występowania dolnośląskich złóż miedzi jako zapis zmienności składu chemicznego roztworów porowych. *Pr. Spec. PTMin.*, **9**: 134–136.
- MICHALIK M., 2001 — Diagenesis of the Weissliegend sandstones in the South – Western margin of the Polish Rotliegend basin. *Pr. Miner. PAN*, **91**: 1–176.
- MICHALIK M., SAWŁOWICZ Z., 2001 — Multi-stage and long-term origin of the Kupferschiefer copper deposits in Poland. W: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century (red. A. Piestrzyński), Balkema, 235–238.
- NEMEC W., POREBSKI S.J., 1977 — Weissliegendes sandstones: a transition from fluvial-aeolian to shallow-marine sedimentation (Permian of Fore-Sudetic Monocline). *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **47**: 387–418.
- NIEĆ M., PIETRZYŃSKI A., 2007 — Forma i budowa złoża. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin (red. A. Piestrzyński): 157–163.
- OBERC-DZIEDZIC T., ŻELAŻNIEWICZ A., CWOJDZIŃSKI S., 1999 — Granitoids of the Odra fault zone: late- to post-orogenic Variscan intrusions in the Saxothuringian Zone, SW Poland. *Geol. Sudet.*, **32**: 55–71.
- OSZCZEPALSKI S., 1989 — Kupferschiefer in southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. *Geol. Assoc. Canada, Spec. Pap.*, **36**: 571–600.
- OSZCZEPALSKI S., 1999 — Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Miner. Deposita*, **34**: 599–613.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1987 — Palaeogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland. *Lect. Notes Earth Sci.*, **10**: 189–205.
- PALACIOS C., ROUXEL O., REICH M., CAMERON E.M., LEYBOURNE M.I., 2011 — Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. *Miner. Deposita*, **46**: 1–7.
- PERYT T.M., OSZCZEPALSKI S., 2007 — Stratygrafia serii złożowej. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin (red. A. Piestrzyński): 108–111.
- PIECZONKA J., PIETRZYŃSKI A., 2006 — Minerale kruszczowe złoża rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej i ich znaczenie dla genezy. *Gosp. Sur. Miner.*, **22**, z. spec. 3: 187–292.
- PIECZONKA J., PIETRZYŃSKI A., LENIK P., CZERW H., 2007 — Rozmieszczenie minerałów kruszczowych w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 95–108.
- PIETRZYŃSKIA., 2007 — Okruszczowanie. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin (red. A. Piestrzyński): 167–197.
- PIETRZYŃSKI A., SAWŁOWICZ Z., 1999 — Exploration for Au and PGE in the Polish Zechstein copper deposits (Kupferschiefer). *J. Geochem. Explor.*, **66**: 17–25.
- PIETRZYŃSKI A., PIECZONKA J., SAWŁOWICZ Z., 2010 — Sediment hosted copper–silver deposits in the Lubin–Głogów mining district (Poland). *Acta Miner.-Petrogr., Field Guide Series*, **18**: 19–33.
- SAWŁOWICZ Z., 2000 — Framboids: from their origin to application. *Pr. Miner. PAN*, **88**: 1–80.
- SAWŁOWICZ Z., WEDEPOHL K.H., 1992 — The origin of rhythmic sulphide bands from the Permian sandstones (Weissliegendes) in the footwall of the Fore-Sudetic Kupferschiefer. *Mineral. Deposita*, **27**: 242–248.
- SHLOMOVITCH N., BAR-MATTHEWS M., SEGEV A., MATTHEWS A., 1999 — Sedimentary and epigenetic copper mi-

- neral assemblages in the Cambrian Timna Formation, southern Israel. *Isr. J. Earth Sci.*, **48**: 195–208.
- SILLITOE R.H., CLARK A.H., 1969 — Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Copiapo mining district, northern Chile. *Am. Mineral.*, **54**: 1684–1710.
- ŚLIWIŃSKI W., KACZMAREK W., 2006 — Zróżnicowanie mineralizacji miedziowej w zależności od wykształcenia spoiw piaskowców białego spągowca. UWroc. Pracownia Usług Geologicznych WRO-MIN, Opr. nauk.-bad., Arch. Działu Geol. OZG Rudna.
- WIERZCHOWSKA-KICUŁOWA K., 1984 — Budowa geologiczna utworów podpermskich monokliny przedsudeckiej. *Geol. Sudet.*, **19**: 121–139.
- WOODS T.L., GARRELS R.M., 1986 — Phase relations in some cupric hydroxy minerals. *Econ. Geol.*, **81**: 1989–2007.

SUMMARY

Sets of rhythmic sulphide laminae (bands) are common in sandstones of the Fore-Sudetic copper deposits. They are composed of alternating layers, dark grey (sometimes green after partial weathering) and white-grey. The typical number of laminae in a set is between 10 and 20, but the extreme quantities observed are 3–4 and 60. The thickness of the individual laminae varies between 10 and 15 mm. The lower boundary is typically sharp (the highest content of sulphides) whereas the upper boundary is usually fading away upwards (gradual decrease of the amount of sulphides). Thickness of the set varies accordingly to the number of laminae, typically between 0.3 and 0.7 metres. A distance between the top of sandstone and the highest lamina in a set is about one metre (0.5–1.5 m). Rhythmites are observed in sandstones practically only below the copper-bearing shale.

Geological location of the Kupferschiefer deposits in Poland is briefly described and presented in Fig. 1. A typical lithological cross-section of an ore zone is shown in Fig. 2. Two cross-sections of Weissliegend sandstones from the Rudna Mine (Figs. 3, 4), containing copper sulphide rhythmic banding, were studied. Analyses were performed by means of optical polarizing (PLM) and scanning electron (SEM-EDS) microscopy and XRD.

Sulphide ore mineralization occurs mainly in rhythmic laminae with the highest amounts in the lowermost parts of laminae (Figs. 9A, 10A, B) and in secondary sulphide aggregates. The remaining ore minerals are dispersed in the sandstone outside the laminae (Figs. 11A–D, 12A, B). In places where ore mineralization is poor, sulphides fill mainly pores in the host rock (Figs. 7A–C, 8B). Gypsum, anhydrite, clay minerals and carbonates often occur together, filling pores (Figs. 7A, B, 8B, D). Mutual spatial relations suggest that sulphates and carbonates are relatively the latest cements. In case of strong mineralization, sulphides replace matrix and non-sulphidic cements (Fig. 9A). Replacement phenomena are common and confirmed by the results of the volume calculations of matrix, ore minerals and non-sulphide cements (Figs. 5, 6). Matrix grains are replaced also by copper chlorides (Figs. 7A, C) and clay minerals and, to smaller extent, by other non-sulphidic cements. Quartz regeneration coatings are quite common, especially where tightly surrounded by sulphides (Figs. 7D, 8A, D). Silica comes from dissolution of quartz and detrital grains of feldspars and lithic matter (Figs. 7B, 8D, 9A). Intense replacement is probably related to

an action of mineralizing solutions in the sandstone and of organic acids from the overlying organic-rich Kupferschiefer.

Rhythmites have different sulphide compositions and they have undergone various alterations. In the RZA cross-section the rhythmites are composed of copper sulphides, mainly digenite, strongly altered to covellite and atacamite by secondary processes. Primary rhythmites, and probably dispersed mineralization, are composed of chalcocite and digenite. These two types probably formed at a single stage. According to the Ostwald-Prager supersaturation theory and diffusion, described in the model proposed by Sawłowicz and Wedepohl (1992), hydrogen sulphide moved from the overlying shale downwards and reacted with copper-bearing solutions in the sandstone, forming the rhythmic copper sulphide banding. The typical presence of blurred lowermost laminae in the set, and perhaps the presence of dispersed mineralization, may result from decreasing amounts of hydrogen sulphide away from the black shale (Kupferschiefer) which lead to the absence of strong supersaturation gradient. The Cu/S ratio in copper sulphides is highest in the richest lowermost part of each lamina (Figs. 8B, 9A, 13). In the Sawłowicz and Wedepohl (1992) model, the copper sulphide minerals in this part are deposited by the maximum concentration of copper sulphide in the solution. Thus, we can expect lower concentration in the solution below just deposited laminae and deposition of copper minerals with a lower Cu/S ratio. The secondary irregular chalcopyrite band (Figs. 8B, 10B), overlapping the primary rhythmic ores, may result from the former presence of pyrite-rich band (see the further description of the RGM cross-section).

In the RGM cross-section, the rhythmites are composed mainly of Cu–Fe sulphides (bornite and chalcopyrite) and pyrite (Figs. 10, 12). Although small amounts of covellite occur in laminae, the formation of the Cu–Fe–S laminae was probably different from those in the RZA cross-section. Early pyrite, usually framboidal, which is often cemented by Cu and Cu–Fe sulphides (Figs. 8C, 9A) is common in Weissliegend sandstones (*e.g.*, Large *et al.*, 1995). Numerous pyrite framboids formed probably *in situ* as the result of bacterial sulphate reduction in microenvironments of organic remains. Pyrite is formed via metastable iron monosulphides (Sawłowicz, 2000 and references therein) and could be relatively easily, especially during the early stages, dissolved in upward migrating mineralizing chloride solutions or replaced by

copper sulphides (Sawłowicz, Wedepohl, 1992). The mineral composition of the RGM cross-section may result from a reaction of hydrogen sulphide from the overlying shale with copper- and iron-bearing solutions enriched in iron from pyrite. Primary ore mineralization was overlapped by secondary mineralization of slightly different composition. Apart from bornite and chalcopyrite, the spotty aggregates contain also galena (Fig. 8D).

The RZA cross-section shows features of intense weathering; the sandstone is crumbly and contains Ca sulphates, whereas ore minerals laminae are green. The process of copper sulphide oxidation is so intense that copper chloride (atacamite or paratacamite) is one of the main cements. Co-occurrence of gypsum, anhydrite and atacamite veinlets with sulphides poor in copper (sponkiopite and yarrowite) was described from the Fore-Sudetic deposits by Large *et al.* (1995) and observed as well in our study. Supergenic alteration of digenite to yarrowite, through intermediate stages, is common, especially in porphyry copper deposits (*e.g.*, Sillitoe, Clark, 1969). The timing of copper chlorides formation is not clear. According to Large *et al.* (1995), extensive

weathering and saline mining waters were responsible for atacamite formation. It is possible as mining waters of the Fore-Sudetic copper deposits are rich in chlorides and sulphates (Kielczawa *et al.*, 2011). Mobilization of elements from primary ores and secondary mineral precipitation resulting from bacterial activity were also observed (Matlakowska *et al.*, 2012). However, other possibilities should also be considered. As the mineralizing process was long-term and multi-stage (*e.g.*, Michalik, Sawłowicz, 2001), continuous migration of chloride mineralizing solutions could lead to replacement of the earlier formed copper sulphides. Basinal brines can be responsible for the formation of atacamite in porphyry copper deposits during the late stage of mineralization (Cameron *et al.*, 2007). Relatively common presence of very fine grains of atacamite, not related spatially to copper sulphides (Fig. 7C), tempts to consider a hypothesis of early formation of a part of copper chlorides. Mineralizing chloride-rich residual solutions after deposition of the major part of copper sulphides, when hydrogen sulphide was drained or still was not available, could cause the precipitation of atacamite.